

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO
CAMPUS DIADEMA

LEANDRO SANTOS DA SILVA

EFEITOS DAS ADIÇÕES DE Be, Co, Sb E Zr NAS
TRANSFORMAÇÕES DE FASES DA LIGA $\text{Cu}_{74,5}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}$

DIADEMA

2019

LEANDRO SANTOS DA SILVA

EFEITOS DAS ADIÇÕES DE Be, Co, Sb E Zr NAS
TRANSFORMAÇÕES DE FASES DA LIGA $\text{Cu}_{74,5}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}$

Dissertação apresentada, como exigência parcial
para obtenção do título de Mestre em Ciências, ao
Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu do
Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e
Farmacêuticas da Universidade Federal de São
Paulo – Campus Diadema.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Alexandre
Galdino da Silva

DIADEMA

2019

Silva, Leandro Santos da

Efeitos das adições de Be, Co, Sb e Zr nas transformações de fases da liga $\text{Cu}_{74,5}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}$ / Leandro Santos da Silva. – Diadema, 2019. 131 f.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós-Graduação em Química - Ciência e Tecnologia da Sustentabilidade) - Universidade Federal de São Paulo - Campus Diadema, 2019.

Orientador: Ricardo Alexandre Galdino da Silva

1. Ligas à base de cobre. 2. Transformações de fases. 3. Compostos intermetálicos. 4. Recozimento. 5. Adições ao sistema Cu-Al-Mn. I. Título.

CDD 669.3

DEDICATÓRIA

Dedico os avanços científicos obtidos nesta dissertação ao grupo de pesquisa L₃M (Laboratório de Materiais e Manufatura Mecânica) da Universidade Federal de São Paulo. Dedico os avanços pessoais desta experiência aos meus pais Domingos e Maria, aos meus irmãos Lucas e Leticia e à Carolina Toledo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP Proc. 2017/04809- 0) e ao CNPq pelo suporte financeiro. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Ao corpo técnico do Núcleo de Instrumentação para Pesquisa e Ensino (NIPE) da Universidade Federal de São Paulo: Cátia Fukumoto, Raphael Rodrigues e Robson Silva. À Central Multiusuário Experimental (CEM) da Universidade Federal do ABC pelas medidas de análise térmica diferencial. Ao Laboratório de Caracterização Estrutural da Universidade de São Paulo pela prestação de serviços referente à obtenção dos difratogramas de raios X. Aos técnicos administrativos responsáveis pela Secretaria de Pós-graduação em Química – Ciência e Tecnologia da Sustentabilidade, especialmente à sra. Eliane Martins. Ao corpo técnico do Laboratório de Materiais e Manufatura Mecânica da Universidade Federal de São Paulo pelo suporte na execução e interpretação de experimentos. Agradeço em especial ao Prof. Dr. Ricardo Alexandre Galdino da Silva pela orientação, aos srs. Cesar Silva e Samuel Rodrigues, ao Doutorando André Paganotti e ao Dr. Carlos Bessa pelas proveitosas discussões científicas. Agradeço também ao Dr. Lucas Ferreira, às Doutorandas Camila Batista e Juliana Sarango, aos Mestrandos Rodolfo Dal Alva e Rogério Ferreira. Tive a valiosa oportunidade de acompanhar o início da trajetória científica de alguns alunos, esse contato me forneceu valiosos ensinamentos e, por isso, agradeço a Larissa Oliveira, Henrique Sewaybricker, Renan Garcia e Tania Quispe. Por fim, mas não menos importante, agradeço à banca de avaliação por disponibilizarem parte de seu tempo para ler e contribuir com este trabalho.

*“Theory is something we made up to make us feel as
though we know more than we actually do”*

Albert Einstein

RESUMO

Dentre as adições de elementos de liga ao sistema Cu-Al, a adição de Mn mostrou-se particularmente importante pela obtenção de propriedades magnéticas e pelo aumento no campo de estabilidade da fase β (A2). Apesar disso, o aperfeiçoamento desses materiais é necessário para aplicação utilizando as propriedades magnéticas e de recuperação de forma. O aperfeiçoamento de ligas metálicas geralmente ocorre por mudanças no processamento e/ou na sua composição química. Neste trabalho, as transformações de fases das ligas $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$, $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Co}_{1,6}$, $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$ e $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Zr}_{1,6}$ inicialmente recozidas foram estudadas. Os comportamentos microestruturais, térmicos e magnéticos foram avaliados por análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial, medidas isocrônicas de variação da microdureza com a temperatura de têmpera, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia por dispersão de energias de raios X, difratometria de raios X e medidas de magnetização em função do campo e da temperatura. Quatro eventos endotérmicos foram registrados nas ligas estudadas. Os eventos constatados entre 500 K e 600 K foram associados com a transição espinodal e a transição da fase β_3 ferromagnética para β_3 paramagnética. Os demais eventos, identificados entre 700 K e 800 K, foram associados às transições: $\alpha + T_3 + \beta_{\text{Mn}} + \beta_1 \rightarrow \beta(\text{B2}) + \alpha + \beta_{\text{Mn}}$ e $\beta(\text{B2}) + \alpha + \beta_{\text{Mn}} \rightarrow \beta(\text{A2}) + \alpha$, respectivamente. A intensidade dos eventos entre 700 K e 800 K foi afetada pelo quarto elemento de liga e pode estar relacionada com as propriedades atômicas desses elementos. As variações nas propriedades atômicas influenciam a solubilidade dos elementos adicionados nas fases envolvidas na transição e, conseqüentemente, na cinética de transição de fase e nas variações entálpicas observadas. Os resultados indicam a formação de compostos intermetálicos pela presença de Co, Sb e Zr, mas não revelam a formação de novas fases de Be, o que indica a possibilidade desse elemento estar dissolvido na rede cristalina das fases já existentes na liga ternária.

Palavras-chave: Ligas à base de cobre. Transformações de fases. Compostos intermetálicos. Recozimento. Adições ao sistema Cu-Al-Mn.

ABSTRACT

On considering alloying elements added in Cu-Al system, the Mn addition is important because it induces the appearance of magnetic properties and widens the β (A2) stability field. Nevertheless, these materials improvement is necessary to their application in magnetic and shape memory devices. Generally, metallic alloys improvement occurs by change in chemical composition or processing. In this work, the phase transformations of the $\text{Cu}_{72.9}\text{Al}_{15.0}\text{Mn}_{10.5}\text{Be}_{1.6}$, $\text{Cu}_{72.9}\text{Al}_{15.0}\text{Mn}_{10.5}\text{Co}_{1.6}$, $\text{Cu}_{72.9}\text{Al}_{15.0}\text{Mn}_{10.5}\text{Sb}_{1.6}$ and $\text{Cu}_{72.9}\text{Al}_{15.0}\text{Mn}_{10.5}\text{Zr}_{1.6}$ annealed alloys were studied. The microstructure, thermal and magnetic behavior were evaluated by differential thermal analysis, differential scanning calorimetry, isochronic microhardness measurements as function of quenching temperature, optical microscopy, scanning electron microscopy, X-ray energy dispersion spectroscopy, X-ray diffractometry and magnetization measurements as function of magnetic field and temperature. It was possible to observe four endothermal events in studied alloys. The spinodal transition and the magnetic transformation of the β_3 phase occurred between 500 K and 600 K. The $\alpha + T_3 + \beta_{\text{Mn}} + \beta_1 \rightarrow \beta(\text{B2}) + \alpha + \beta_{\text{Mn}}$ and $\beta(\text{B2}) + \alpha + \beta_{\text{Mn}} \rightarrow \beta(\text{A2}) + \alpha$ transitions occurred between 700 K and 800 K. The fourth alloying element affected the events intensity between 700 K and 800 K. It can be associated with the atomic properties of these elements. The changes in atomic properties influence the alloying element solubility in the phases that undergo transformations. Consequently, the kinetics and enthalpy of transition are changed. The results indicated the formation of intermetallic compounds due to the addition of Co, Sb and Zr. On another hand, new phases were not found in the $\text{Cu}_{72.9}\text{Al}_{15.0}\text{Mn}_{10.5}\text{Be}_{1.6}$ alloy, which indicated that this element is present in solid solutions of the ternary alloy.

Keywords: Cu-based alloys. Phase Transformations. Intermetallic Compounds. Annealing. Additions in Cu-Al-Mn system.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Triângulo de *van Arkel-Ketelaar* ($\Delta\chi = \chi_1 - \chi_2$, corresponde à diferença de eletronegatividade entre os elementos que compõem o sólido) (modificado pelo autor). ____ 2
- Figura 2 - Representação da cela unitária (a) da solução sólida $\beta(\text{Cu}_3\text{Al}$ de ordenamento A2) e (b) $\beta(\text{Cu}_3\text{Al}$ de ordenamento B2) e (c) fases $\beta_1(\text{D0}_3)$ e $\beta_3(\text{L2}_1)$ presentes nos sistemas Cu-Al e Cu-Al-Mn com estrutura de super-reticulado. _____ 2
- Figura 3 - (a) Estrutura ordenada Cu_3Au e (b) estrutura desordenada de Cu_3Au . _____ 5
- Figura 4 – Diagrama de fases simplificado para uma liga binária. A linha sólida representa uma linha de equilíbrio na fronteira do campo binário e a linha pontilhada é a curva espinodal. ____ 5
- Figura 5 – Equilíbrio de fases entre as fases D0_3 e L2_1 em ligas do sistema Cu-Al-Mn. ____ 6
- Figura 6 - Diagrama de fases do sistema binário Cu-Al (modificada pelo autor)._____ 7
- Figura 7 - Seção vertical do diagrama de fases do sistema Cu-Al-Mn, com composição de Mn fixa em 10%at.._____ 8
- Figura 8 - (a) Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento e (b) curvas DTA obtidas a 10 K min^{-1} no aquecimento e no resfriamento para amostras da liga $\text{Cu}_{74,5}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}$. _____ 9
- Figura 9 - (a) Curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) obtidas com razão de aquecimento igual a 10 K min^{-1} para amostras das ligas $\text{Cu}_{74,5}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}$ e $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{X}_{1,6}$ (X= Ag, Ga e Gd) inicialmente recozidas. (b) Comparação entre as entalpias dos eventos observados, diferenças de eletronegatividade $\Delta\chi$ e de raio atômico δ entre os elementos que compõem a liga. _____ 10
- Figura 10 – Representação da Tabela Periódica com a indicação da posição dos elementos que compõem as ligas deste trabalho e do estudo elaborado por Silva (2016). _____ 11
- Figura 11 – Representação da variação das propriedades atômicas dos elementos estudados a partir das propriedades disponíveis na literatura (Winter, 2018). _____ 12
- Figura 12 - (a) Diagramas esquemáticos ilustrando as regiões de amostragem do tarugo para as análises deste trabalho e (b) ilustrando os cortes realizados para obtenção de amostras com 1,0

e 2,0 mm. (c) Esquema utilizado para identificação das análises da seção “Resultados e Discussão”. _____ 16

Figura 13 - Micrografia eletrônica obtida para a amostra MSB009 utilizando detector de elétrons retroespalhados. _____ 21

Figura 14 - Curvas DTA obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$ com razões de aquecimento iguais a: (a) 5 K min^{-1} , (b) 10 K min^{-1} e (c) 15 K min^{-1} . _____ 23

Figura 15 - Curvas DTA obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Co}_{1,6}$ com razões de aquecimento iguais a: (a) 5 K min^{-1} , (b) 10 K min^{-1} e (c) 15 K min^{-1} . _____ 25

Figura 16 - Curvas DTA obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$ com razões de aquecimento iguais a: (a) 5 K min^{-1} , (b) 10 K min^{-1} e (c) 15 K min^{-1} . _____ 26

Figura 17 - Curvas DTA obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Zr}_{1,6}$ com razões de aquecimento iguais a: (a) 5 K min^{-1} , (b) 10 K min^{-1} e (c) 15 K min^{-1} . _____ 27

Figura 18 - Curvas DSC obtidas entre 300 K e 900 K para amostras recozidas da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$ com razões de aquecimento iguais a: (a) 5 K min^{-1} , (b) 10 K min^{-1} , (c) 15 K min^{-1} e (d) 20 K min^{-1} . _____ 28

Figura 19 - Curvas de magnetização obtidas para amostras recozidas da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$ (a) em função do campo a 300 K e (b) em função da temperatura a $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ T}$ na razão de aquecimento de 10 K min^{-1} . _____ 29

Figura 20 - Micrografias ópticas obtidas para a liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$ (a)-(b) recozidas e (c)-(d) posteriormente submetidas a têmpera a partir de 675 K. _____ 30

Figura 21. Micrografias eletrônicas obtidas para a liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$ recozida utilizando (a) (c) detector de elétrons secundários e (b) (d) detector de elétrons retroespalhados. _____ 32

Figura 22. Micrografia eletrônica de varredura obtida por elétrons secundários, com destaque para a região 2 (indicada na Figura 21). _____ 33

Figura 23 - Espectro de EDX obtido em um dos pontos analisados na região 1 (indicada na Figura 21). _____ 33

Figura 24 - Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para a liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$ submetida a têmpera a partir de 675 K, utilizando-se: (a)-(c) detector de elétrons secundários e (b)-(d) detector de elétrons retroespalhados. _____	34
Figura 25 - Micrografias ópticas obtidas para a liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$ submetidas a têmpera a partir de (a)-(b) 775 K e (c)-(d) 900 K. _____	36
Figura 26 - Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para a liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$, submetida a têmpera a partir de: (a)-(b) 775 K e (c) (d) 900 K, utilizando (a)-(c) detector de elétrons secundários e (b)-(d) detector de elétrons retroespalhados. _____	37
Figura 27 - Micrografia eletrônica de varredura obtida para amostra MBE004 da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$ submetida a têmpera a partir de 900 K, utilizando detector de elétrons secundários. _____	38
Figura 28 - Curvas DTA obtidas entre 900 e 1400 K para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$ durante o (a) aquecimento e (b) resfriamento. _____	39
Figura 29 - (a)-(b) Micrografias ópticas e (c) macrografia obtidas para a liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$ submetida a têmpera a partir de 1073 K. _____	40
Figura 30 - Micrografias eletrônicas obtidas para a liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$, submetida a têmpera a partir de 1073 K com aumento a (a) (b) 1 000 X e (c) (d) 10 000 X, utilizando (a) (c) detector de elétrons secundários e (b) (d) detector de elétrons retroespalhados. _____	41
Figura 31 – Padrões de difração para soluções ordenadas e compostos intermetálicos encontrados em ligas do sistema Cu-Al-Mn. _____	42
Figura 32 - Difrátogramas obtidos a partir de amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$ tratadas por (a) recozimento e posteriormente submetidas a têmpera a partir de (b) 675 K e (c) 1073 K. _____	43
Figura 33 - Curvas DSC obtidas entre 300 e 900 K para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Co}_{1,6}$ com razões de aquecimento iguais a: (a) 5 K min^{-1} , (b) 10 K min^{-1} , (c) 15 K min^{-1} e (d) 20 K min^{-1} . _____	45

Figura 34 - Curvas de magnetização obtidas para amostras recozidas da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Co}_{1,6}$ (a) em função do campo a 300 K e (b) em função da temperatura a $2,0 \cdot 10^{-2}$ T na razão de aquecimento de 10 K min^{-1} .	46
Figura 35 - Micrografias ópticas obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Co}_{1,6}$: (a)-(b) recozidas e (c)-(d) posteriormente submetidas a têmpera a partir de 675 K.	47
Figura 36 - Micrografias eletrônicas obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Co}_{1,6}$ recozidas utilizando-se: (a)-(c) detector de elétrons secundários e (b)-(d) detector de elétrons retroespalhados.	48
Figura 37 - Micrografia eletrônica obtida usando detector de elétrons secundários, com destaque para morfologia encontrada na região 2 (indicada na Figura 36-d).	49
Figura 38 - Espectro de EDX obtido em um dos pontos analisados nas regiões (a) 1, (b) 2 e (c) 3 definidas de acordo com a Figura 36-d.	50
Figura 39 - Micrografias eletrônicas obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Co}_{1,6}$ submetidas a têmpera a partir de 675 K com aumento de (a)-(b) 1 000 X e (c)-(d) 5 000 X, utilizando-se (a)-(c)-(d) detector de elétrons secundários e (b) detector de elétrons retroespalhados.	51
Figura 40 - Micrografias ópticas obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Co}_{1,6}$ submetidas a têmpera a partir de (a) (b) 800 K e (c) (d) 900 K.	52
Figura 41 - Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Co}_{1,6}$ submetidas a têmpera a partir de (a)-(b) 800 K e (c)-(d) 900 K, utilizando-se (a)-(c) detector de elétrons secundários e (b)-(d) detector de elétrons retroespalhados.	53
Figura 42 - Micrografia eletrônica de varredura utilizando-se detector de elétrons secundários, com destaque para morfologia encontrada na região 2 (indicada na Figura 41-b).	54
Figura 43 - Espectros de EDX obtidos em dois pontos distintos para a fase identificada na região 3 da Figura 41-b.	55
Figura 44 - Curvas DSC obtidas entre 900 e 1400 K para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Co}_{1,6}$ durante: (a) aquecimento e (b) resfriamento.	56

Figura 45 - Micrografias ópticas obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Co}_{1,6}$ submetidas a têmpera a partir de 1073 K.	57
Figura 46 - Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Co}_{1,6}$ submetidas a têmpera a partir de 1073 K, utilizando-se (a)-(c) detector de elétrons secundários e (b)-(d) detector de elétrons retroespalhados.	58
Figura 47 - Padrão de difração de raios X do composto intermetálico de estequiometria CoAl.	59
Figura 48 - Difratomogramas obtidos a partir de amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Co}_{1,6}$ tratadas por (a) recozimento e posteriormente submetidas a têmpera a partir de (b) 675 K e (c) 1073 K.	60
Figura 49 - Curvas DSC obtidas entre 300 e 900 K para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$ com razões de aquecimento iguais a: (a) 5 K min^{-1} , (b) 10 K min^{-1} , (c) 15 K min^{-1} e (d) 20 K min^{-1} .	61
Figura 50 - Curvas de magnetização obtidas para amostras recozidas da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$ (a) em função do campo a 300 K e (b) em função da temperatura a $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ T}$ na razão de aquecimento de 10 K min^{-1} .	62
Figura 51 - Micrografias ópticas obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$ (a) (b) recozidas e (c) (d) submetidas a têmpera a partir de 675 K.	63
Figura 52 - Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$ recozidas utilizando-se (a)-(b) detector de elétrons secundários e (c)-(d) detector de elétrons retroespalhados.	64
Figura 53 - Espectro de EDX obtido em um dos pontos analisados nas regiões (a) 1, (b) 2 e (c) 3 definidas de acordo com a Figura 52-d.	65
Figura 54 - Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$ submetidas a têmpera a partir de 675 K e analisadas utilizando-se: (a)-(c)-(d) detector de elétrons secundários e (b) detector de elétrons retroespalhados.	67
Figura 55. Micrografias ópticas obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$ submetidas a têmpera a partir de 775 K.	68

- Figura 56 - Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$ submetidas a têmpera a partir de 775 K e analisadas utilizando-se: (a)-(c) detector de elétrons secundários e (b)-(d) detector de elétrons retroespalhados. _____ 69
- Figura 57 - Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$ submetidas a têmpera a partir de 900 K com aumento de (a)-(b) 200 X e (c)-(d) 5000 X utilizando-se (a)-(c) detector de elétrons secundários e (b)-(d) detector de elétrons retroespalhados. _____ 71
- Figura 58 - Curvas DSC obtidas entre 900 e 1400 K para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$ durante o (a) aquecimento e (b) resfriamento. _____ 72
- Figura 59 - Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$ submetidas a têmpera a partir de 1073 K utilizando-se: (a) detector de elétrons secundários e (b)-(c)-(d) detector de elétrons retroespalhados. _____ 73
- Figura 60 - Padrões de difração de raios X dos compostos intermetálicos $\text{Mn}_{1,1}\text{Sb}$, Mn_2Sb e da fase β' . _____ 74
- Figura 61 - Difratomogramas obtidos a partir de amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$ tratadas por (a) recozimento e posteriormente submetidas a têmpera a partir de (b) 675 K, (c) 900 K e (d) 1073 K. _____ 75
- Figura 62 – Diagrama de fases do sistema Mn-Sb (adaptado pelo autor). _____ 76
- Figura 63 - Curvas DSC obtidas entre 300 e 900 K para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Zr}_{1,6}$ com razões de aquecimento iguais a (a) 5 K min^{-1} , (b) 10 K min^{-1} , (c) 15 K min^{-1} e (d) 20 K min^{-1} . _____ 77
- Figura 64 - Curvas de magnetização obtidas para amostras recozidas da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Zr}_{1,6}$ (a) em função do campo a 300 K e (b) em função da temperatura a $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ T}$ na razão de aquecimento de 10 K min^{-1} . _____ 78
- Figura 65 - Micrografias ópticas obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Zr}_{1,6}$: (a)-(b) recozidas e (c)-(d) submetidas a têmpera a partir de 675 K. _____ 79

Figura 66. Micrografias eletrônicas obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Zr}_{1,6}$ recozidas e utilizando-se (a)-(c) detector de elétrons secundários e (b)-(d) detector de elétrons retroespalhados. _____	80
Figura 67 - Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Zr}_{1,6}$ submetidas a têmpera a partir de 675 K utilizando-se: (a)-(c) detector de elétrons secundários e (b)-(d) detector de elétrons retroespalhados. _____	81
Figura 68 - Micrografias ópticas obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Zr}_{1,6}$ submetidas a têmpera a partir de (a) (b) 775 K e (c) (d) 900 K. _____	82
Figura 69 - Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Zr}_{1,6}$ submetida a têmpera a partir de 775 K utilizando-se (a)-(c) detector de elétrons secundários e (b)-(d) detector de elétrons retroespalhados. _____	83
Figura 70 - Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Zr}_{1,6}$ submetidas a têmpera a partir de 900 K utilizando-se: (a)-(c) detector de elétrons secundários e (b)-(d) detector de elétrons retroespalhados. _____	84
Figura 71 - Curvas DSC obtidas entre 900 e 1400 K para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Zr}_{1,6}$ durante o (a) aquecimento e (b) resfriamento. _____	85
Figura 72 - Micrografias ópticas obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Zr}_{1,6}$ submetidas a têmpera a partir de 1073 K. _____	86
Figura 73 - Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Zr}_{1,6}$ submetidas a têmpera a partir de 1073 K utilizando-se: (a)-(c) detector de elétrons secundários e (b)-(d) detector de elétrons retroespalhados. _____	87
Figura 74 - Padrões de difração de raios X dos compostos intermetálicos Cu_5Zr e $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$. _____	88
Figura 75 - Difratogramas obtidos a partir de amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Zr}_{1,6}$ tratadas por (a) recozimento e posteriormente submetidas a têmpera a partir de (b) 675 K e (c) 1073 K. _____	89
Figura 76 – Diagrama de fases do sistema Cu-Zr (adaptado pelo autor). _____	90

Figura 77 - Curvas isocrônicas de variação da microdureza em função da temperatura de têmpera para amostras das ligas (a) $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$, (b) $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Co}_{1,6}$, (c) $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$ e (d) $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Zr}_{1,6}$.	91
Figura 78 - Curvas isocrônicas de variação da microdureza em função da temperatura de têmpera para amostras das ligas estudadas com seus respectivos intervalos de confiança (95%).	92
Figura 79 – Curvas DSC obtidas a para amostras recozidas das ligas $\text{Cu}_{74,5}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}$ (Silva, 2016) e $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{X}_{1,6}$.	95
Figura 80. Curvas de magnetização em função da temperatura para amostras inicialmente recozidas das ligas estudadas. O retângulo verde indica o intervalo de ocorrência dos eventos E_1 e E_2 da Figura 86.	97
Figura 81 – Curvas de magnetização em função do campo obtidas a 300 K para amostras recozidas das ligas $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{X}_{1,6}$.	97
Figura 82 - Curvas DSC obtidas a para amostras recozidas das ligas $\text{Cu}_{74,5}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}$ (Silva, 2016) e $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{X}_{1,6}$ no intervalo de 700 a 900 K.	98
Figura 83 - Micrografias ópticas obtidas para as ligas $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{X}_{1,6}$ após tratamento de recozimento e têmpera a partir de 1073 K.	99
Figura 84 - Micrografias eletrônicas de varredura obtidas, de amostras das ligas estudadas, após tratamento de recozimento e têmpera a partir de 1073 K.	100
Figura 85 - Curvas DTA obtidas no intervalo de 1100 a 1400 K para amostras das ligas estudadas e para a liga $\text{Cu}_{74,5}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}$ obtida da literatura (Silva, 2016).	102
Figura 86 – (a) Curvas DSC e (b) curvas DTA para as ligas estudadas.	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Transições de fases propostas para os eventos identificados na Figura 8. _____	9
Tabela 2 - Variação de massa a partir da obtenção das ligas em forno a arco. A massa inicial está associada com a soma das massas dos metais utilizados e a massa final com a massa do tarugo obtido. _____	15
Tabela 3 - Composição atômica obtida para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$ com intervalo de confiança de 95%. _____	19
Tabela 4 - Composição atômica obtida para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Co}_{1,6}$ com intervalo de confiança de 95%. _____	20
Tabela 5 - Composição atômica obtida para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$ com intervalo de confiança de 95%. _____	20
Tabela 6 - Composição atômica obtida para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Zr}_{1,6}$ com intervalo de confiança de 95%. _____	21
Tabela 7 - Composição obtida para as regiões indicadas na Figura 21 -b e Figura 21-d. ____	31
Tabela 8 - Composição obtida para as regiões indicadas na Figura 24-b e Figura 24-d. ____	35
Tabela 9. Composição obtida para as regiões indicadas na Figura 26-b e Figura 26-d em função da temperatura de têmpera. _____	38
Tabela 10. Composição relativa obtida para as regiões indicadas na Figura 30-d. _____	42
Tabela 11 - Composição obtida para as regiões indicadas na Figura 36-d. _____	48
Tabela 12 - Composição relativa obtida para as regiões indicadas na Figura 39. _____	51
Tabela 13 - Composição relativa obtida para as regiões indicadas na Figura 41, conforme temperatura de têmpera. _____	54
Tabela 14 - Composição obtida para as regiões indicadas na Figura 46-d. _____	58
Tabela 15 - Composição obtida para as regiões indicadas na Figura 52-d. _____	65

Tabela 16 - Composição relativa obtida para as regiões indicadas na Figura 54. _____	67
Tabela 17 - Composição relativa obtida para as regiões indicadas na Figura 56-b. _____	70
Tabela 18 - Composição relativa obtida para as regiões indicadas na Figura 59. _____	73
Tabela 19 - Composição obtida para as regiões indicadas na Figura 66-d. _____	80
Tabela 20 - Composição relativa obtida para as regiões indicadas na Figura 67-d. _____	81
Tabela 21 - Composição obtida para as regiões indicadas na Figura 69-d. _____	83
Tabela 22 - Composição obtida para as regiões indicadas na Figura 70-d. _____	84
Tabela 23 - Composição relativa obtida para as regiões indicadas na Figura 73-d. _____	88
Tabela 24 - Variação percentual em módulo entre os raios atômicos calculados ($\Delta\delta$) e variação de eletronegatividade de Pauli em módulo ($\Delta\chi$) dos elementos estudados em relação ao Cu, Al e Mn. _____	94
Tabela 25 – Valores de entalpia de transição obtidos para as ligas estudadas no intervalo situado entre 400 e 700 K, conforme eventos identificados na Figura 79. _____	96
Tabela 26 - Variação de entalpia para os eventos observados na Figura 86 e obtidas por Silva (2016). _____	98
Tabela 27 – Resumo das transições de fases observadas nas ligas $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{X}_{1,6}$, conforme Figura 86. _____	104

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DSC Calorimetria Exploratória Diferencial

DTA Análise Térmica Diferencial

DRX Difractometria/Difração de raios X

MEV Microscopia Eletrônica de Varredura

EDX Espectroscopia por Dispersão de energia de raios X

MO Microscopia Óptica

LISTA DE SÍMBOLOS

%at.	Percentual atômico.
Ag	Elemento químico prata.
Al	Elemento químico alumínio.
Be	Elemento químico berílio.
atm	Atmosferas (unidade de medida de pressão).
ccc	Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado.
cfc	Estrutura cristalina cúbica de face centrada.
Co	Elemento químico cobalto.
Cu	Elemento químico cobre.
g	Grama (unidade de medida de massa).
Ga	Elemento químico gálio.
Gd	Elemento químico gadolínio.
hcp	Estrutura cristalina hexagonal compacta
K	Kelvin (unidade de medida de temperatura).
K min ⁻¹	Kelvin por minuto (unidade de medida para razão de aquecimento/resfriamento).
L	Fase líquida arbitrária.
mm	Milímetros (unidade de medida de distância).
Mn	Elemento químico manganês.
S ₁ , S ₂ e S ₃	Fases sólidas arbitrárias.
Sb	Elemento químico antimônio.
T ₃	Composto intermetálico com estequiometria Cu ₃ Mn ₂ Al.
Zr	Elemento Químico zircônio.
α	Solução sólida primária de Cu com estrutura cúbica de face centrada.
α_2	Composto intermetálico com estequiometria Cu ₄ Al.

β	Solução sólida ordenada de estequiometria Cu_3Al .
β_{Mn}	Solução sólida primária de Mn.
$\beta(\text{A2})$	Solução sólida ordenada de Al e Cu com estrutura cúbica de corpo centrado e ordenamento A2.
β'	Produto de ordenamento da fase β com estrutura cúbica de face centrada (cfc), obtida no resfriamento rápido.
β'_1	Produto de ordenamento da fase β com estrutura tetragonal, obtida no resfriamento rápido.
$\beta_1(\text{D0}_3)$ ou β_1	Composto intermetálico com estrutura de super-reticulado e estequiometria Cu_3Al .
$\beta(\text{B2})$	Solução sólida ordenada com estrutura cúbica de corpo centrado com estequiometria Cu_3Al .
$\beta_3(\text{L2}_1)$ ou β_3	Composto intermetálico com estrutura de super-reticulado e estequiometria Cu_2AlMn .
$\beta_3(\text{L2}_{1(\text{f})})$	Fase β_3 ferromagnética.
$\beta_3(\text{L2}_{1(\text{p})})$	Fase β_3 paramagnética.
γ'	Produto de ordenamento da fase β com estrutura ortorrômbica, obtida no resfriamento rápido.
γ_1	Composto intermetálico com estrutura tetragonal e estequiometria Cu_9Al_4 .

SUMÁRIO

1	Introdução.....	1
1.1	Transformações de fases	3
1.2	Sistema Cu-Al.....	6
1.3	Sistema Cu-Al-Mn.....	7
1.3.1	Liga $\text{Cu}_{74,5}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}$	9
1.4	Sistemas quaternários Cu-Al-Mn-X	10
1.4.1	Liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{X}_{1,6}$	10
2	Objetivos	13
3	Procedimentos Experimentais	14
3.1	Obtenção das ligas metálicas	14
3.2	Amostragem e preparo dos corpos de prova.....	15
3.3	Obtenção das curvas de análise térmica diferencial (DTA).....	16
3.4	Obtenção das curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC)	17
3.5	Obtenção das curvas isocrônicas de microdureza.....	17
3.6	Obtenção de micrografias ópticas e eletrônicas e dos espectros de EDX.....	17
3.7	Obtenção de curvas de magnetização em função do campo e da temperatura	18
3.8	Obtenção de padrões de difração de raios X.....	18
4	Resultados e Discussão	19
4.1	Análise química das ligas estudadas	19
4.2	Determinação da temperatura máxima de tratamento térmico	22
4.3	Caracterização térmica, magnética e estrutural das ligas $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{X}_{1,6}$	28
4.3.1	Transformações de fases da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$	28
4.3.2	Transformações de fases da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Co}_{1,6}$	44
4.3.3	Transformações de fases da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$	60
4.3.4	Transformações de fases da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Zr}_{1,6}$	76
4.4	Variação da microdureza das ligas com a temperatura de têmpera	91

4.5	Efeito dos elementos de liga sobre as transformações de fase	94
4.5.1	Transição Espinodal	95
4.5.2	Transições de alta temperatura e Compostos intermetálicos	98
4.5.3	Efeitos sobre a temperatura de fusão	101
4.5.4	Transformações de fases detectadas	103
Conclusões.....		105
Referências		106

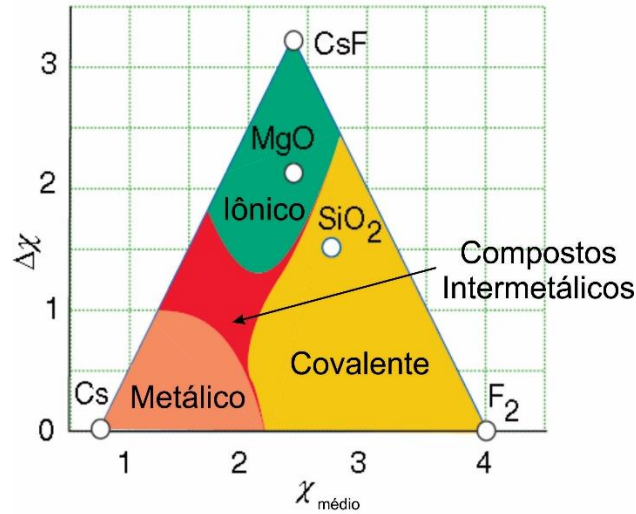
1 INTRODUÇÃO

O uso de ligas metálicas data de milhares de anos antes de Cristo. O bronze, por exemplo, é uma das ligas mais antigas que se tem conhecimento (a Idade do Bronze ocorreu de 3000 a 1200 a. C.). Assim como a grande maioria das ligas metálicas aplicadas e estudadas atualmente, o Bronze apresenta um elemento majoritário, nesse caso o Cu, com adições de elementos minoritários, como o Sn. O aço, por outro lado, é composto majoritariamente por Fe com concentração máxima de C de até 2,0%, além da presença de outros elementos de liga que aprimoram diversas propriedades, como as propriedades mecânicas e eletroquímicas (Atkins e Jones, 2012). Durante grande parte da história das ligas metálicas, a adição de elementos minoritários tem sido ferramenta principal para o aprimoramento de ligas metálicas, como o caso do aço (Santos, 2006).

Por definição, ligas metálicas são sistemas sólidos constituídos por dois ou mais elementos, cujo elemento majoritário é um metal (Santos, 2006). Nestes sistemas o metal majoritário é denominado solvente, enquanto que os demais constituintes do sistema são comumente chamados de solutos ou elementos de liga. Os elementos de liga podem ser metais ou não metais e, dependendo de suas características podem ser formadas soluções sólidas substitucionais, intersticiais ou compostos intermetálicos (Shriver *et al.*, 2014). As soluções sólidas podem ser substitucionais, quando os átomos apresentam valores de raio atômico próximos e podem trocar de posição na rede cristalina, ou intersticiais quando um átomo muito menor pode ocupar os interstícios da rede cristalina de um segundo elemento (Santos, 2006; Shriver *et al.*, 2014). Quando a diferença de eletronegatividade entre os elementos constituintes é pequena, as ligações no sólido são de natureza metálica (Shriver *et al.*, 2014). Por esse motivo, as ligas convencionais são comumente encontradas no campo próximo ao vértice inferior esquerdo do *Triângulo de van Arkel-Ketelaar* (veja Figura 1).

Além da classificação das soluções sólidas quanto à ocupação dos sítios na rede cristalina (solução sólida substitucional e intersticial), existem ainda outros sistemas de classificação que consideram a estrutura e a natureza das ligações metálicas. Quando a liga se solidifica, os átomos do solvente e do soluto podem se arranjar na rede cristalina de modo a formar uma solução sólida primária ou secundária, ou ainda, super-reticulados e compostos intermetálicos (Santos, 2006). A solução sólida primária se caracteriza pela formação de uma estrutura cristalina de grupo espacial igual a um dos elementos no estado puro (Santos, 2006; Shriver *et al.*, 2014). Se o soluto e o solvente formarem uma estrutura cristalina distinta das estruturas dos metais puros, a solução formada é dita secundária (Santos, 2006).

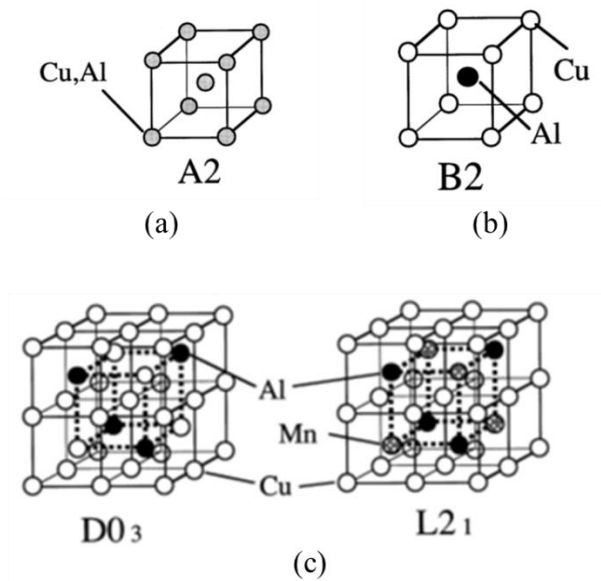
Figura 1 - Triângulo de *van Arkel-Ketelaar* ($\Delta\chi = |\chi_1 - \chi_2|$, corresponde à diferença de eletronegatividade entre os elementos que compõem o sólido) (modificado pelo autor).



Fonte: (Shriver *et al.*, 2014).

Se os elementos de liga e o solvente são metais típicos, estes podem formar uma solução sólida com distribuição regular e característica, denominada de super-reticulado (Santos, 2006). Na Figura 2 estão presentes exemplos de soluções sólidas, a estrutura da fase desordenada $\beta(A2)$ e da fase ordenada $\beta(B2)$ no sistema Cu-Al e dois exemplos de super-reticulados ($\beta(Cu_3Al)$ de ordenamentos $D0_3$ e $L2_1$).

Figura 2 - Representação da cela unitária (a) da solução sólida $\beta(Cu_3Al)$ de ordenamento A2 e (b) $\beta(Cu_3Al)$ de ordenamento B2 e (c) fases $\beta_1(D0_3)$ e $\beta_3(L2_1)$ presentes nos sistemas Cu-Al e Cu-Al-Mn com estrutura de super-reticulado.



Fonte: (Kainuma *et al.*, 1998).

Além disso, quando o material é resfriado e forma fases com estruturas definidas e não diretamente relacionadas com a estrutura inicial dos elementos, estas são chamadas de

compostos intermetálicos (Shriver *et al.*, 2014). Nesses compostos, a ligação metálica apresenta natureza metálica com elevado caráter iônico, pois existem diferenças de eletronegatividade significativas entre os elementos que formam as estruturas (veja Figura 1) (Santos, 2006). Por outro lado, se a diferença de eletronegatividade dos elementos for muito grande, há a possibilidade de ocorrer a formação de compostos iônicos (Santos, 2006), como previsto no Triângulo de *van Arkel-Ketelaar*.

Se o solvente e o elemento de liga apresentam propriedades atômicas muito diferentes, de modo que ocorra um aumento na energia interna durante a formação de solução sólida, há a tendência de duas soluções sólidas distintas serem formadas (mistura de fases) (Santos, 2006). A ocorrência desse fenômeno está associada com a solubilidade dos elementos que compõem a liga na estrutura cristalina da solução sólida (Santos, 2006). A análise da formação de uma ou mais soluções sólidas em um sistema metálico pode ser feita com base nas regras de Hume-Rothery (Hume-Rothery e Raynor, 1962; Santos, 2006), das quais pode-se destacar:

- a. Raio atômico: quanto maior a diferença entre os raios atômicos dos elementos que compõem a liga, menor é a solubilidade em solução sólida substitucional, pois essa diferença pode provocar tensão na rede cristalina e diminuir a estabilidade da fase. Por outro lado, se a diferença de raio atômico for suficientemente grande, os átomos menores podem ocupar os interstícios da rede cristalina.
- b. Eletronegatividade: quanto maior a diferença de eletronegatividade, menor é a tendência de formação da solução sólida. A presença de um elemento eletropositivo e outro eletronegativo pode ocasionar a formação de um composto intermetálico em detrimento de uma solução sólida.

Com o surgimento de novas classes de materiais metálicos, nota-se que a formação de soluções sólidas e soluções sólidas ordenadas é condicionada a um conjunto complexo de fatores. Além das regras de Hume-Rothery para formação de soluções sólidas binárias (Hume-Rothery e Raynor, 1962), a entalpia e a entropia de mistura são importantes parâmetros para formação de solução sólida (Tsai e Yeh, 2014). De acordo com Zhang *et al.* (2008), a formação de soluções ordenadas e compostos intermetálicos ocorre preferencialmente em sistemas com maior diferença de eletronegatividade e com entalpia de mistura mais negativa.

1.1 Transformações de fases

Em ligas metálicas é comum observar a coexistência de diferentes fases (soluções sólidas primárias e secundárias e compostos intermetálicos) cuja estabilidade termodinâmica se

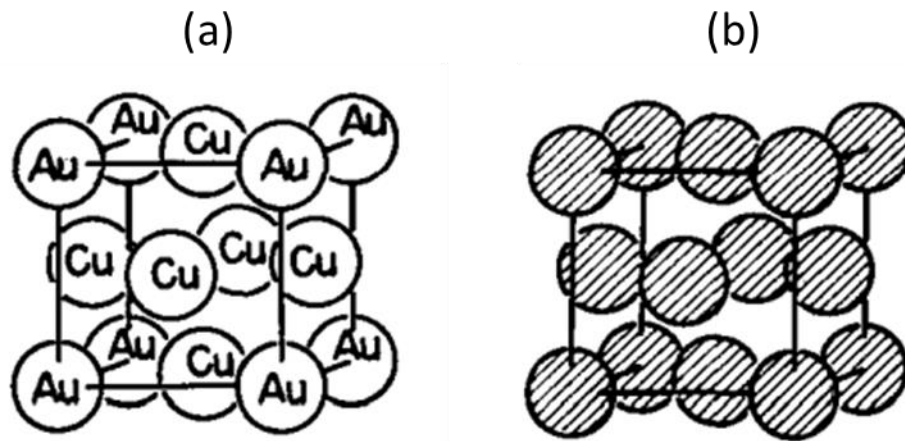
altera com a variação da temperatura (Santos, 2006). Essa alteração na estabilidade termodinâmica dá origem às transições de fase no estado sólido. Existem transformações de fase de diversas naturezas, que incluem reações de ordenamento, decomposições, transições vítreas, dentre outras (Santos, 2006). Essas transições de fase podem dar origem às propriedades de interesse tecnológico, como no caso da transformação martensítica. A transformação martensítica pode ocorrer durante o resfriamento rápido da fase estável em altas temperaturas. Esse tipo de tratamento térmico impede movimentos atômicos por difusão, mantendo a composição da fase matriz e alterando apenas sua estrutura. Essa alteração estrutural ocorre a partir do movimento simultâneo de muitos átomos da ordem de distâncias interatômicas (Porter e Easterling, 1992; Santos, 2006).

A transformação martensítica dá origem ao fenômeno conhecido como efeito memória de forma. Dentre as ligas que podem exibir o efeito memória de forma, as ligas à base de cobre representam uma alternativa promissora devido ao seu baixo custo, quando comparado ao custo das ligas de Ni-Ti, bom grau de recuperação de forma, boas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, dependendo da composição estudada (Castilho e Silva, 2011; Kainuma, Takahashi e Ishida, 1996; Oliveira *et al.*, 2009; Villarinho *et al.*, 2010). O estudo de sistemas à base de Cu possui como uma de suas justificativas, o potencial tecnológico do efeito memória de forma. No entanto, antes de estudar o efeito memória de forma em ligas à base de cobre, é válido conhecer as transformações sofridas pelas fases produzidas a partir do resfriamento lento das ligas. Neste trabalho, as transformações conhecidas como decomposição espinodal e transições de ordenamento são particularmente importantes.

Algumas ligas à base de cobre e de níquel apresentam estruturas cristalinas em um estado desordenado em altas temperaturas e estruturas cristalinas ordenadas em baixas temperaturas (Huang *et al.*, 2017). A primeira observação sobre a existência de estruturas ordenadas foi feita sobre ligas do sistema Cu-Au. As ligas de Cu-Au se dissolviam em ácido nítrico apenas quando a concentração de cobre excedia 50 %at. Tendo conhecimento sobre essa propriedade, foi proposto que ligas de Cu-Au apresentavam fases ordenadas. Foram feitas observações sobre as duas estruturas apresentadas na Figura 3. Na Figura 3-a, os sítios ocupados por Cu e Au são bem definidos, ou seja, apresentam uma ordem definida e, por esse motivo é chamada de fase ordenada. Por outro lado, a estrutura da Figura 3-b possui também estequiometria Cu_3Au , mas não há definição para a ocupação dos sítios na estrutura e, por esse motivo, é denominada por estrutura desordenada (Muto e Takagi, 1955). Em ligas do sistema Cu-Al-Mn, a fase com estequiometria Cu_3Al apresenta diversos ordenamentos, partindo da fase

mais ordenada $\beta_1(D0_3)$ em baixas temperaturas para as mais desordenadas $\beta(B2)$ e $\beta(A2)$, estáveis em altas temperaturas.

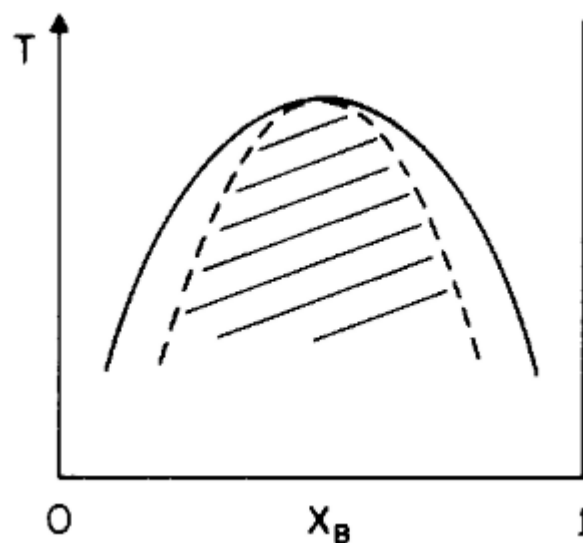
Figura 3 - (a) Estrutura ordenada Cu_3Au e (b) estrutura desordenada de Cu_3Au .



Fonte: (Muto e Takagi, 1955).

A decomposição espinodal é definida a partir de um sistema inicialmente em uma condição instável. Considere uma liga binária resfriada rapidamente a partir de um campo monofásico para uma temperatura pertencente a um campo bifásico onde a separação de fases irá ocorrer. Se a liga resfriada se situa em um limite entre estados instáveis e metaestáveis, a transformação é conhecida como decomposição espinodal. A fronteira entre o campo inicial e final nesse exemplo é conhecida como curva espinodal e é representada na Figura 4 (Langer, 1971a).

Figura 4 – Diagrama de fases simplificado para uma liga binária. A linha sólida representa uma linha de equilíbrio na fronteira do campo binário e a linha pontilhada é a curva espinodal.

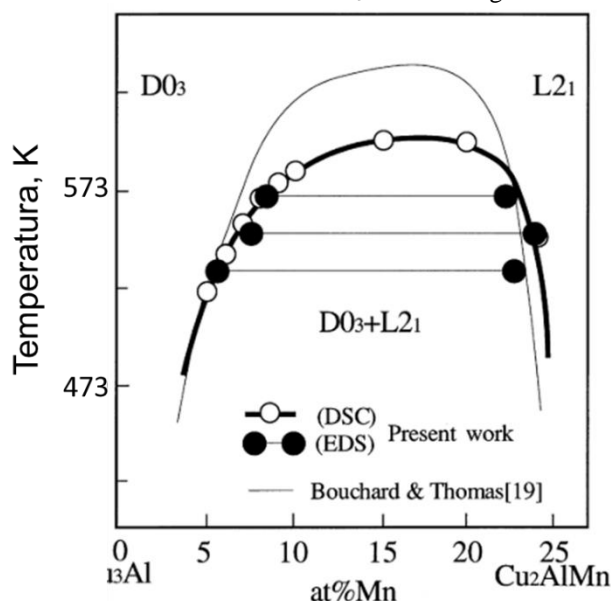


Fonte: (Langer, 1971b).

A curva espinodal permite estimar abaixo de qual intervalo de temperatura e composição a decomposição espinodal pode ocorrer. Este tipo de fenômeno envolvendo duas fases que apresentam uma conexão estrutural é bem estabelecido e tem sido estudado há muitos anos no campo metalúrgico (MacKnight e Karasz, 1989a). Diversos autores, assim como Cahn, Hilliard e Langer desenvolveram diversos modelos termodinâmicos de modo a entender os processos difusivos decorrentes da decomposição espinodal (Cahn, 1961, 1962; Langer, 1971b; MacKnight e Karasz, 1989b).

Conforme Figura 5, em ligas do sistema Cu-Al-Mn, a decomposição espinodal produz as fases $\beta_1(D0_3)$ e $\beta_3(L2_1)$ de estequiometria Cu_3Al e Cu_2AlMn , respectivamente (Bouchard e Thomas, 1976; Kainuma *et al.*, 1998). Além disso, a decomposição espinodal neste caso é acompanhada de uma mudança magnética, dado que a fase Cu_2AlMn é ferromagnética e dependente do ordenamento dos átomos de Mn (Kainuma *et al.*, 1998).

Figura 5 – Equilíbrio de fases entre as fases $D0_3$ e $L2_1$ em ligas do sistema Cu-Al-Mn.



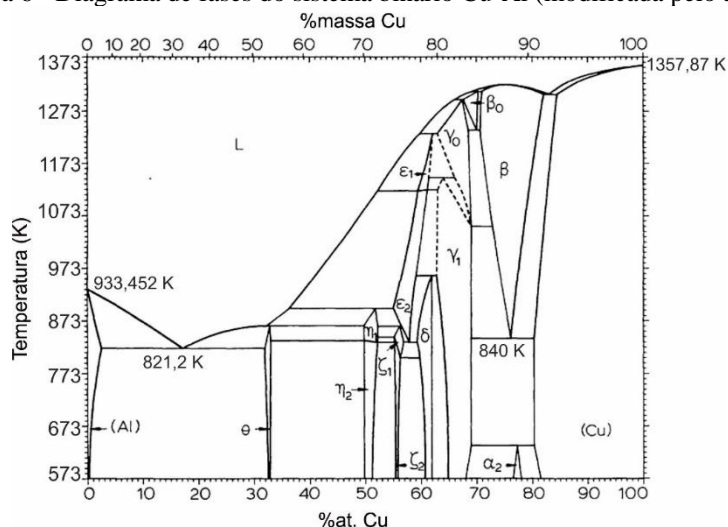
Fonte: (Kainuma *et al.*, 1998).

1.2 Sistema Cu-Al

Entre as ligas à base de Cu, o sistema Cu-Al é um dos mais estudados (Warlimont e Delaey, 1974). No intervalo de concentrações de Al entre aproximadamente 18%at. e 28%at., a fase $\beta(A2)$ é estável em temperaturas elevadas. Conforme mostra o diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Al (Murray, 1985) na Figura 6, a fase β de alta temperatura é estável até 840 K. Quando lentamente resfriada, a fase β produz a estrutura complexa $(\alpha+\gamma_1)$, que é estável até em torno de 630 K. A 630 K, a reação peritética $(\alpha+\gamma_1) \rightarrow \alpha_2$ acontece. Essa reação é muito lenta e difícil de ocorrer mesmo durante resfriamento lento (Gordon, 1968). Durante o resfriamento

rápido a fase β do sistema Cu-Al passa por um processo de ordenamento e inicialmente produz a fase $\beta_1(DO_3)$ e, na sequência, uma reação martensítica direta ocorre. As transformações das fases de ligas localizadas na região rica em Cu do sistema Cu-Al e as suas propriedades são muito dependentes do histórico térmico das amostras (Kwarciak, 1986; Lelatko *et al.*, 1985), concentração de Al (Adorno, Guerreiro e Benedetti, 2001; Swann e Warlimont, 1963) e da presença de outros elementos de liga (Silva *et al.*, 2013).

Figura 6 - Diagrama de fases do sistema binário Cu-Al (modificada pelo autor).



Fonte: (Murray, 1985).

Vários elementos metálicos já foram adicionados às ligas do sistema Cu-Al, na região rica em Cu, com o objetivo de estudar os efeitos produzidos pela adição de um terceiro elemento de liga sobre a cinética de transições de fases, sobre o intervalo de estabilidade termodinâmico dessas fases, e, conseqüentemente, sobre as propriedades das ligas (Aydoğdu *et al.*, 2014; Dasgupta *et al.*, 2014; López-Ferreño *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2014; Yang *et al.*, 2014; Yu-quan *et al.*, 2013) em função da presença de uma determinada fase. Alguns elementos de liga, além de modificar os parâmetros acima citados e melhorar algumas propriedades, também podem introduzir novas características às ligas binárias de Cu-Al. Isso acontece, por exemplo, quando o Mn é utilizado como elemento de liga (Kainuma *et al.*, 1998; Liu *et al.*, 1998; Omori *et al.*, 2007; Sutou *et al.*, 2004, 2009).

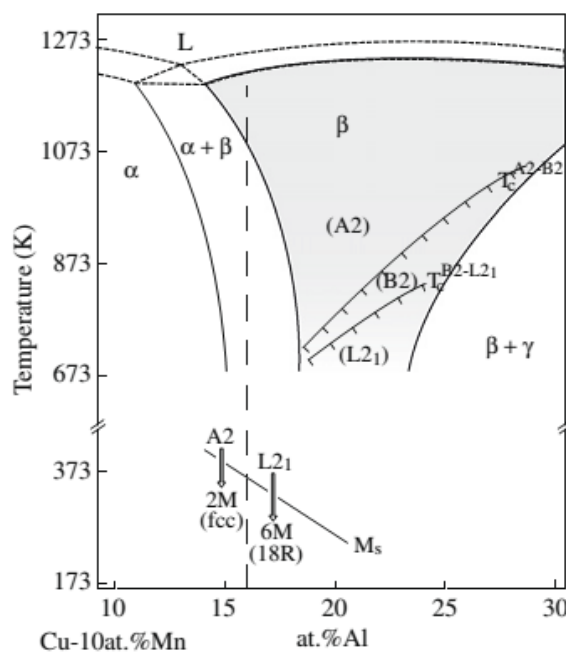
1.3 Sistema Cu-Al-Mn

A presença de manganês em concentrações próximas a 10at.%Mn pode induzir a formação da fase β_3 com estequiometria Cu_2AlMn , que torna o material ferromagnético (Kainuma *et al.*, 1998). Dados da literatura mostram que a temperatura de Curie destas ligas ternárias de Cu-Xat.%Al-10at.%Mn (com X entre 12,9%at.Al e 29,0%at.Al) são muito

dependentes da concentração de Al (Kainuma *et al.*, 1998) e da presença de outros elementos de liga (Silva *et al.*, 2013). Além disso, variações nas concentrações de Mn e Al podem fazer com que a temperatura da transição martensítica varie entre 173 K e 373 K, como mostra o diagrama de fases da Figura 7 (Sutou *et al.*, 2009). A presença de átomos de Mn torna a fase β (A2) de alta temperatura, verificada no diagrama do sistema Cu-Al, ordenada e estável na temperatura ambiente (Sutou *et al.*, 2009).

O sistema ternário Cu-Al-Mn apresenta as seguintes reações de ordenamento durante o resfriamento rápido β (A2) \rightarrow β (B2) \rightarrow β (D0₃ ou L2₁). A formação das fases β (D0₃) ou β (L2₁) é dependente da concentração de Al e Mn (Liu *et al.*, 1998). Durante o resfriamento lento uma reação espinodal pode ocorrer. Essa transição guarda uma relação direta com as propriedades magnéticas de ligas de Cu-Al-Mn (Bouchard e Thomas, 1976). Sabe-se também que, com o decréscimo da concentração de Al no intervalo entre 14at.% Al e 21at.% Al e com o Mn fixo em 10 at.%, as propriedades mecânicas das ligas são melhoradas e, para algumas composições, um efeito conhecido como superelasticidade pode ser verificado (Omori *et al.*, 2007; Sutou *et al.*, 2008). Portanto, segundo dados da literatura (Sutou *et al.*, 2008) a composição Cu_{74,5}Al_{15,0}Mn_{10,5} (at.%) apresenta o melhor compromisso entre boas propriedades mecânicas e magnéticas. Dessa forma, a adição de outros elementos à liga Cu_{74,5}Al_{15,0}Mn_{10,5} pode intensificar suas propriedades magnéticas e melhorar as propriedades mecânicas, contribuindo de forma significativa para o desenvolvimento tecnológico nesta área da pesquisa.

Figura 7 - Seção vertical do diagrama de fases do sistema Cu-Al-Mn, com composição de Mn fixa em 10%at..

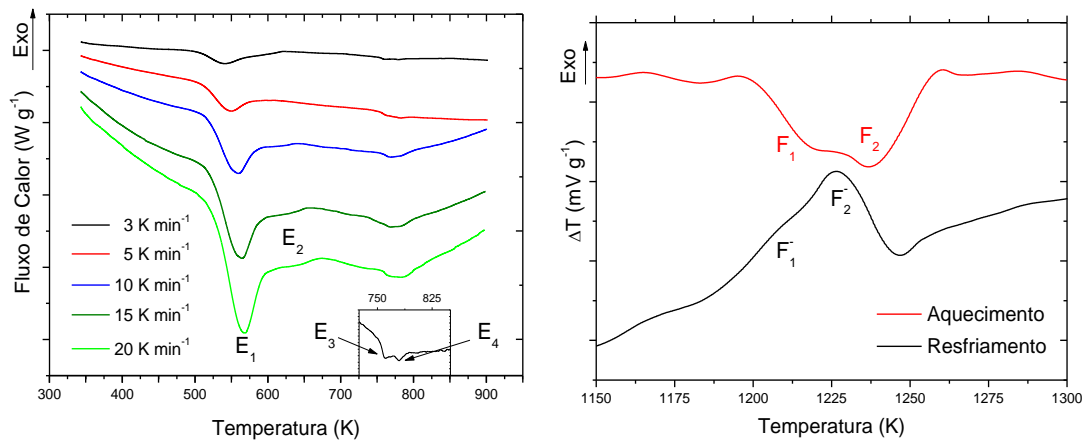


Fonte: (Sutou *et al.*, 2009).

1.3.1 Liga Cu_{74,5}Al_{15,0}Mn_{10,5}

O resumo dos resultados obtidos por Silva (2016) para o comportamento térmico da liga Cu_{74,5}Al_{15,0}Mn_{10,5} apresentam-se na Figura 8. A caracterização das fases estáveis da liga Cu_{74,5}Al_{15,0}Mn_{10,5} permitiu identificar a sequência das transições de fases e as variações de entalpia em determinados intervalos, conforme Tabela 1. As alterações no comportamento térmico dessa liga, com as adições de Be, Co, Sb e Zr em substituição de 1,6% de átomos de Cu, serão apresentadas na Seção 4.3 e servem como ponto de partida para a discussão sobre o efeito dos elementos de liga dentro da composição estudada.

Figura 8 - (a) Curvas DSC obtidas em diferentes razões de aquecimento e (b) curvas DTA obtidas a 10 K min⁻¹ no aquecimento e no resfriamento para amostras da liga Cu_{74,5}Al_{15,0}Mn_{10,5}.



Fonte: (Silva, 2016).

Tabela 1 - Transições de fases propostas para os eventos identificados na Figura 8.

Eventos	Transições de Fases	T (K)	ΔH (J g ⁻¹)
E ₁	$\beta(L2_{1(f)}) + \beta(D0_3) \rightarrow \beta(D0_3)$	≈ 500	$4,757 \pm 0,661$
E ₂	$\beta(L2_{1(f)}) \rightarrow \beta(L2_{1(p)})$	≈ 570	
E ₃	$\alpha + T_3\text{-Cu}_3\text{Mn}_2\text{Al} + \beta_{\text{Mn}} + \beta(D0_3) \rightarrow \beta(B2) + \alpha + \beta_{\text{Mn}}$	≈ 754	$0,554 \pm 0,109$
E ₄	$\beta(B2) + \alpha + \beta_{\text{Mn}} \rightarrow \beta(A2) + \alpha$	≈ 773	
F ₁	$\beta(A2) + \alpha \rightarrow \beta(A2) + L$	≈ 1190	-
F ₂	$\beta(A2) + L \rightarrow L$	≈ 1225	-

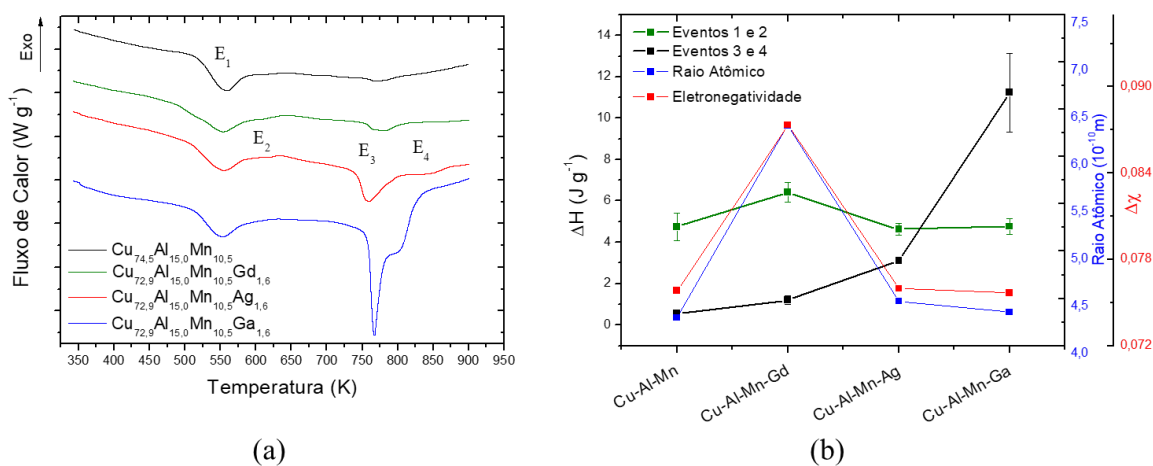
Fonte: (Silva, 2016).

1.4 Sistemas quaternários Cu-Al-Mn-X

1.4.1 Liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{X}_{1,6}$

De acordo com Silva (2016), a substituição de 1,6%at. de Cu por um quarto elemento na liga $\text{Cu}_{74,5}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}$ provocou alterações na fração relativa de compostos intermetálicos que constituem a liga base. Esse resultado foi obtido pela análise dos eventos E_3 e E_4 das curvas de DSC apresentadas na Figura 9-a (Silva, 2016), além da análise das microestruturas por microscopia óptica e dos refinamentos de Rietveld (Mccusker *et al.*, 1999) dos difratogramas de raios X obtidos para ligas analisadas. Os eventos térmicos citados estão relacionados com transições envolvendo compostos intermetálicos presentes na liga. A partir desses dados, verificou-se que a liga com adição de Ga apresenta a maior fração relativa de compostos intermetálicos e, como indicado na Figura 9-b, a liga com Ga é também a que apresenta a menor diferença de raio atômico e eletronegatividade dentre as ligas estudadas. O comportamento observado segue um padrão. Porém, a relação entre as propriedades atômicas e a entalpia dos eventos ainda não foi bem estabelecida (Silva, 2016).

Figura 9 - (a) Curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) obtidas com razão de aquecimento igual a 10 K min^{-1} para amostras das ligas $\text{Cu}_{74,5}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}$ e $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{X}_{1,6}$ ($\text{X} = \text{Ag, Ga e Gd}$) inicialmente recozidas. (b) Comparação entre as entalpias dos eventos observados, diferenças de eletronegatividade $\Delta\chi$ e de raio atômico δ entre os elementos que compõem a liga.

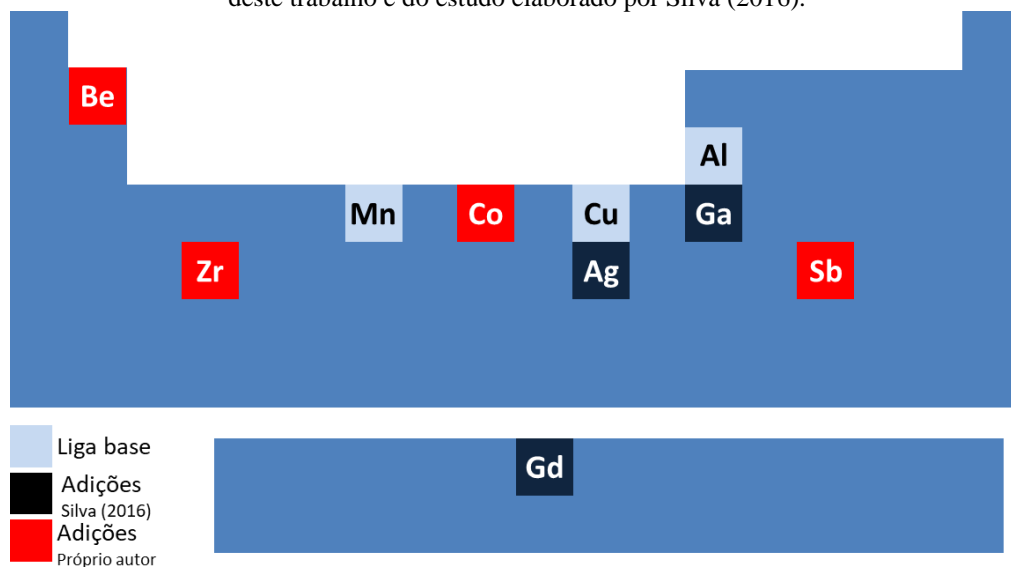


Fonte: (Silva, 2016).

Neste trabalho foram adicionados os elementos de liga Be, Co, Sb e Zr em quantidades atômicas iguais, para que os efeitos desses diferentes elementos sobre as transformações de fases e sobre as propriedades da liga $\text{Cu}_{74,5}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}$ sejam avaliados. Conforme Figura 10, os elementos adicionados nas ligas deste trabalho e no trabalho desenvolvido por Silva (2016) originam-se de diferentes blocos da Tabela Periódica. A seleção de elementos de diferentes

posições da Tabela Periódica permite avaliar o efeito da propriedade atômica sobre a formação de solução sólida e compostos intermetálicos.

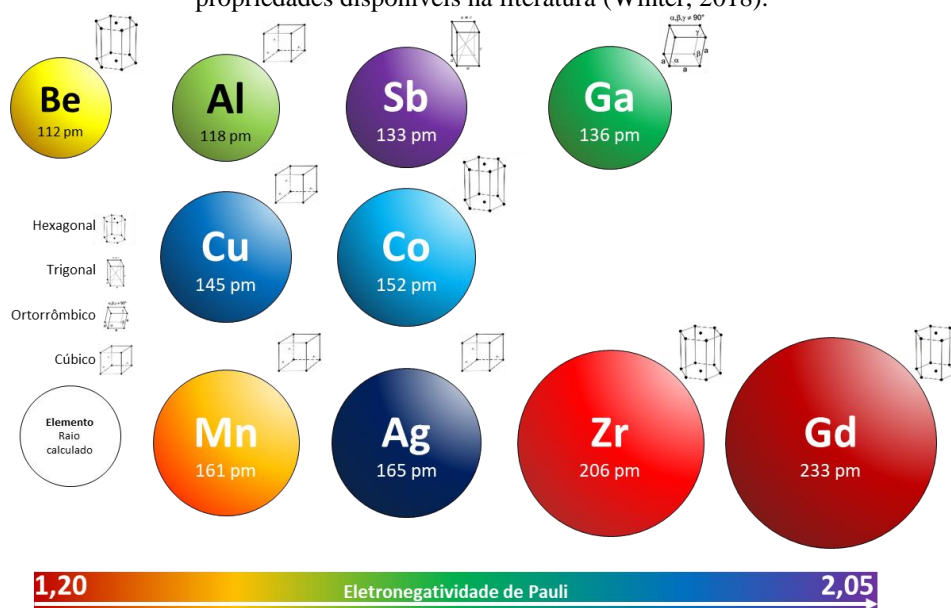
Figura 10 – Representação da Tabela Periódica com a indicação da posição dos elementos que compõem as ligas deste trabalho e do estudo elaborado por Silva (2016).



Fonte: (Próprio autor).

A Figura 11 representa graficamente a variação de raio atômico, de eletronegatividade e da estrutura cristalina dos elementos puros utilizados neste trabalho e no trabalho de Silva (2016). Essa variação de propriedades influencia a formação de fases, como abordado nesta seção, e consequentemente nas transformações de fases observadas em ligas metálicas. O efeito destas propriedades sobre as transformações de fases das ligas propostas foi avaliado utilizando-se calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise térmica diferencial (DTA), medidas de variação da microdureza em função da temperatura de têmpera, medidas de magnetização em função do campo e da temperatura, difratometria de raios X (DRX), microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDX).

Figura 11 – Representação da variação das propriedades atômicas dos elementos estudados a partir das propriedades disponíveis na literatura (Winter, 2018).



Fonte: (Próprio autor).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar os efeitos das adições de Be, Co, Sb e Zr sobre os intervalos de estabilidade das fases estáveis da liga $\text{Cu}_{74,5}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}$, bem como sobre a formação dos compostos intermetálicos frente às adições dos elementos citados.

2.2 Objetivos Específicos

- a. Identificar as transições de fases que ocorrem durante o aquecimento de amostras inicialmente recozidas.
- b. Avaliar a microestrutura das ligas antes e depois das transições de fases detectadas, utilizando-se microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura.
- c. Identificar as fases produzidas utilizando-se espectroscopia por dispersão de energias de raios X.
- d. Avaliar as propriedades magnéticas das ligas metálicas por medidas de magnetização.
- e. Avaliar as propriedades mecânicas das ligas metálicas por ensaios de microdureza.

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 Obtenção das ligas metálicas

As ligas metálicas foram obtidas em forno a arco sob atmosfera inerte a partir dos metais Cu 99,999%, Al 99,999%, Mn 99,9%, Be 99,5%, Co 99,9+%, Sb 99,999% e Zr 99,9+% (Alfa Aesar®). A fusão ocorreu em forno a arco com cadinho de cobre internamente refrigerado com água corrente. Os metais foram dispostos em ordem crescente de densidade, com o objetivo de aumentar a homogeneidade da liga. A primeira etapa da fusão, após a disposição dos metais, consistiu na preparação da atmosfera do forno. O forno foi submetido à pressão reduzida e em seguida enriquecido com argônio até que o sistema atingisse a pressão aproximada de 300 mmHg ($\approx 0,40$ atm). Esse procedimento foi repetido três vezes, de modo a reduzir a pressão parcial de oxigênio no sistema e, por consequência, prevenir a oxidação das ligas. Após a redução da pressão parcial de oxigênio, o sistema foi levado à pressão de 1 atm pela adição de Argônio. Para cada liga, três tarugos foram obtidos. O primeiro com 10 g foi utilizado para obtenção de curvas de análise térmica diferencial (DTA), com o objetivo de estabelecer uma temperatura máxima de tratamento térmico a partir da identificação dos eventos de fusão e solidificação da liga. O segundo e terceiro tarugo, com 15 e 10 g respectivamente, foram tratados termicamente por recozimento, para aumentar a homogeneidade da liga e obter as fases mais estáveis na temperatura ambiente. O segundo tarugo foi utilizado nas análises por calorimetria exploratória diferencial (DSC), medidas de microdureza, microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), medidas de espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDX) e difratometria de raios X (DRX). O terceiro tarugo obtido foi utilizado na obtenção de curvas de magnetização em função do campo e da temperatura. Os tarugos obtidos neste trabalho apresentaram perda de massa igual ou inferior a 2,11% (% massa) conforme indicado na Tabela 2. Apesar das perdas de massa estarem de acordo com os valores habituais desta técnica, representam perdas relativamente altas para o percentual do quarto elemento de liga adicionado. Esta etapa foi realizada no Laboratório de Materiais e Manufatura Mecânica da Universidade Federal de São Paulo, Campus Diadema.

Tabela 2 - Variação de massa a partir da obtenção das ligas em forno a arco. A massa inicial está associada com a soma das massas dos metais utilizados e a massa final com a massa do tarugo obtido.

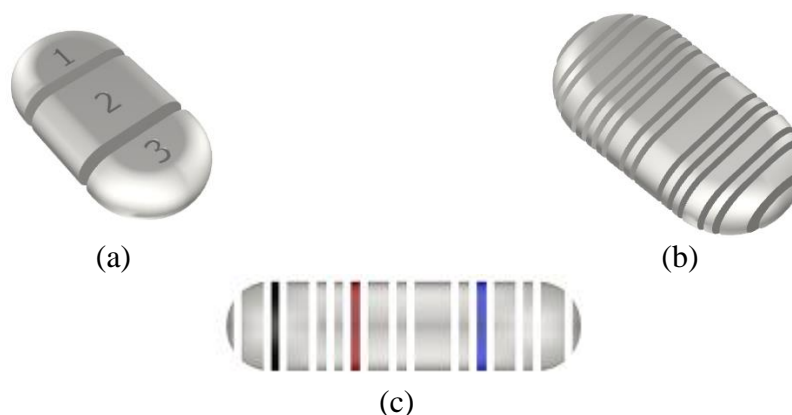
Composição Nominal	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Perda (% massa)	Finalidade (Tipo de Medida)
Cu _{72,9} Al _{15,0} Mn _{10,5} Be _{1,6}	10,0005	9,8775	1,23	DTA
	14,9998	14,7729	1,51	MO, MEV, DRX, DSC e EDX
	10,0011	9,8942	1,07	Magnetização
Cu _{72,9} Al _{15,0} Mn _{10,5} Co _{1,6}	10,0003	9,7888	2,11	DTA
	15,0002	14,7875	1,42	MO, MEV, DRX, DSC e EDX
	9,9994	9,9223	0,77	Magnetização
Cu _{72,9} Al _{15,0} Mn _{10,5} Sb _{1,6}	10,0006	9,9326	0,68	DTA
	15,0002	14,8535	0,98	MO, MEV, DRX, DSC e EDX
	9,9996	9,9512	0,48	Magnetização
Cu _{72,9} Al _{15,0} Mn _{10,5} Zr _{1,6}	10,0003	9,9419	0,58	DTA
	15,0001	14,7968	1,36	MO, MEV, DRX, DSC e EDX
	10,0011	9,9200	0,81	Magnetização

Fonte: (Próprio autor).

3.2 Amostragem e preparo dos corpos de prova

O primeiro tarugo obtido foi fracionado em amostras com 1,0 mm de espessura e 3,0 mm de diâmetro aproximadamente, para obtenção de curvas termoanalíticas. As amostras foram cortadas utilizando-se uma cortadeira de precisão do tipo MODEL DTQ 5. A Figura 12-a é uma representação esquemática dos tarugos obtidos, dividida em três regiões numeradas. O corte apresentado é apenas representativo e visa indicar que as análises realizadas foram obtidas a partir de três amostras, sendo uma de cada região numerada. A amostragem foi realizada então pela seleção de seções obtidas pelo corte conforme Figura 12-b, considerando as “macrorregiões” indicadas numericamente na Figura 12-a. As amostras foram identificadas por códigos alfanuméricos do tipo “DBE001”, onde a primeira letra está associada com as dimensões iniciais da amostra (D para 1,0 mm de espessura, com diâmetro de 3,0 mm e M para 2,0 mm de espessura sem diâmetro definido), a segunda e terceira letras estão associadas com o quarto elemento de liga (BE: Berílio; CO: Cobalto; SB: Antimônio; ZR: Zircônio). Os algarismos numéricos indicados seguem uma ordem sequencial sem associação lógica. As amostras foram identificadas e associadas com a região do tarugo pelo registro em uma base de dados. As análises apresentadas na seção Resultados e Discussão deste trabalho (veja página 19) serão acompanhadas pela identificação alfanumérica das amostras e por um diagrama esquemático indicando de qual região a amostra foi obtida por associação com cores, similar ao apresentado na Figura 12-c.

Figura 12 - (a) Diagramas esquemáticos ilustrando as regiões de amostragem do tarugo para as análises deste trabalho e (b) ilustrando os cortes realizados para obtenção de amostras com 1,0 e 2,0 mm. (c) Esquema utilizado para identificação das análises da seção “Resultados e Discussão”.



Fonte: (Próprio autor).

A partir da interpretação dos eventos térmicos de fusão e solidificação das ligas, obtidos por DTA, a temperatura máxima de tratamento foi determinada (1073 K). Um segundo conjunto de tarugos foi então mantido à temperatura de 1073 K por 7200 min e, em seguida, resfriado a uma razão de 1 K min^{-1} até 323 K (recozimento). Seguindo o mesmo procedimento utilizado para o primeiro conjunto de ligas, os tarugos tratados foram fracionados em diversas amostras, utilizando-se uma cortadeira de precisão DTQ 5. As amostras obtidas a partir das ligas tratadas foram novamente submetidas a recozimento, porém com permanência de apenas 3 h a 1073 K, desta vez com o objetivo de aliviar a tensão acumulada durante o corte. Esta etapa foi realizada no Laboratório de Materiais e Manufatura Mecânica da Universidade Federal de São Paulo, Campus Diadema.

3.3 Obtenção das curvas de análise térmica diferencial (DTA)

Conforme descrito no item anterior, amostras não tratadas foram analisadas em um equipamento DTA/TGA da Shimadzu com fluxo de N_2 (gás nitrogênio) de 50 mL min^{-1} (Centro de Equipamentos e Serviços Multiusuários – Universidade Federal de São Paulo, Campus Diadema). As amostras foram aquecidas até 1473 K, após a fusão do material, de modo a aliviar a tensão do corte e eliminar a influência da condição inicial da amostra. Em seguida, as amostras foram resfriadas até 973 K para registrar o evento de solidificação e novamente aquecidas até 1473 K para registrar o evento de fusão da liga. Essas análises foram realizadas em triplicata nas razões de 5, 10 e 15 K min^{-1} . A temperatura média de fusão foi estimada com intervalo de confiança de 95%. Também foram obtidas curvas DTA dos tarugos tratados termicamente no intervalo de 900 K a 1400 K em uma razão de aquecimento igual a 20 K min^{-1} com fluxo de

argônio, utilizando-se um equipamento LABSYS evo STA 1600 da SETARAM (Central Experimental Multiusuário, Universidade Federal do ABC, Campus Santo André). As amostras utilizadas foram preparadas com massa entre 30 e 35 mg.

3.4 Obtenção das curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Amostras tratadas termicamente por recozimento foram analisadas no DSC no intervalo de 313 a 903 K em razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 K min⁻¹. Todas as análises foram igualmente obtidas em triplicata utilizando-se um equipamento DSC Q20 da TA Instruments com fluxo de argônio de 50 mL min⁻¹. O equipamento foi calibrado utilizando-se as entalpias de fusão do In e Zn metálicos, com pontos de fusão iguais a 429,75 K e 692,68 K (Winter, 2018), respectivamente. A calibração e as análises em questão foram realizadas utilizando-se porta amostra de platina. As amostras utilizadas foram preparadas com massa entre 30 e 35 mg. Esta etapa foi realizada no Laboratório de Materiais e Manufatura Mecânica da Universidade Federal de São Paulo, Campus Diadema.

3.5 Obtenção das curvas isocrônicas de microdureza

Amostras recozidas das ligas estudadas foram submetidas a têmperas sucessivas a cada 50 K no intervalo de 323 K a 973 K. Após cada tratamento, os valores de microdureza das amostras foram obtidos utilizando-se um microdurômetro digital HMV-2T da Shimadzu a partir da média de 20 endentações. Essa análise também foi realizada em triplicata. Todas as medidas foram realizadas preferencialmente nos grãos, dada à baixa fração relativa de regiões intergranulares encontradas na condição inicial. Esta etapa foi realizada no Laboratório de Materiais e Manufatura Mecânica da Universidade Federal de São Paulo, Campus Diadema.

3.6 Obtenção de micrografias ópticas e eletrônicas e dos espectros de EDX

Considerando os eventos térmicos obtidos nas curvas DSC e DTA, amostras foram tratadas termicamente em temperaturas coerentes com a caracterização desses eventos. O tratamento térmico utilizado foi o de têmpera, que consiste na permanência por 1 h na temperatura selecionada, seguida pelo resfriamento em gelo fundente. A condição inicial, amostras recozidas sem tratamento por têmpera, também foi caracterizada. Após o tratamento térmico, as amostras foram polidas com pasta de diamante e alumina. A revelação da microestrutura foi realizada por ataque químico com uma solução ácida (HCl 3,0 mol L⁻¹) de cloreto férrico 0,4 mol L⁻¹. As micrografias ópticas foram obtidas utilizando-se um microscópio óptico metalográfico OLYMPUS BX41M-LED. As micrografias eletrônicas de varredura e os

espectros de EDX foram obtidos utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura JEOL LV6600. As composições dos tarugos e de regiões com variações morfológicas foram analisadas quimicamente por EDX. Os valores apresentados neste trabalho correspondem à média de vários pontos obtidos nas amostras analisadas e dentro das regiões categorizadas. Portanto, não estão associados exatamente aos pontos identificados nas micrografias eletrônicas apresentadas. Sendo assim, os resultados correspondem à média para regiões de mesma morfologia e composição. A morfologia e a composição, para categorização das regiões, foram inferidas a partir das micrografias eletrônicas obtidas utilizando-se detectores de elétrons retroespalhados. Os valores de composição foram apresentados acompanhados de seus respectivos desvios padrão, mas tratam-se de dados semi-quantitativos. Esta etapa foi realizada na Central de Equipamentos e Serviços Multiusuários da Universidade Federal de São Paulo, Campus Diadema.

3.7 Obtenção de curvas de magnetização em função do campo e da temperatura

Foram preparadas amostras cilíndricas com diâmetro e altura iguais a 3,0 mm para os ensaios de magnetização em função do campo. Para as medidas de magnetização em função da temperatura, foram obtidas amostras com 3,0 mm de diâmetro e 1,0 mm de espessura. Como descrito anteriormente, os tarugos foram tratados por 5 dias e as amostras usinadas foram mantidas por 3 h a 1073 K e resfriadas a $1,0 \text{ K min}^{-1}$ até a temperatura ambiente. Após esse procedimento, os experimentos de variação da magnetização em função do campo e da temperatura foram executados. As medidas de magnetização em função da temperatura foram obtidas utilizando-se o equipamento Quantum Design modelo C060 no intervalo de 300 K a 900 K, com razão de aquecimento/resfriamento igual a 10 K min^{-1} e campo magnético de $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ T}$. O mesmo equipamento foi utilizado para as medidas de magnetização em função do campo no intervalo de -5,0 a 5,0 T a $0,02 \text{ T s}^{-1}$ e 300 K. Esta etapa foi realizada no Central Experimental Multiusuário da Universidade Federal do ABC, Campus Santo André.

3.8 Obtenção de padrões de difração de raios X

Difratogramas de raios X foram obtidos utilizando-se um difratômetro da Panalytical, modelo XPERT com detector X'Celerator e radiação de $\text{Cu K}\alpha$. As análises foram conduzidas com passo angular de $0,02^\circ$ no intervalo 2θ de 10° a 110° , o tempo definido para detecção foi o necessário para atingir no mínimo 20 000 contagens no pico de maior intensidade. As amostras foram analisadas a partir da condição inicial e em temperaturas intermediárias até a fusão utilizando-se de tratamentos térmicos, de modo a obter informações sobre as transformações de fases. Esta etapa foi realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Universidade de São Paulo, Campus São Paulo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise química das ligas estudadas

As amostras obtidas após tratamento térmico foram analisadas por EDX para obtenção da composição química. O equipamento utilizado não foi calibrado para medidas quantitativas e, portanto, fornece apenas uma estimativa semi-quantitativa da composição analisada. Por limitações técnicas, os elementos Be e Zr não puderam ser quantificados e, portanto, os resultados obtidos para as ligas com estes elementos foram normalizados para avaliação do teor dos demais elementos.

A Tabela 3 apresenta a composição obtida para a liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$ com intervalo de confiança de 95%. Os dados indicam perda de Al em relação à composição nominal. A amostra MBE006 (amostra correspondente ao meio do tarugo) apresentou uma diferença de composição considerável em relação às demais amostras, apesar disso, o intervalo de confiança da medida é maior do que o observado nas demais amostragens. Isto indica que nesta amostra há uma variação de composição mais acentuada. Ligas metálicas são materiais naturalmente heterogêneos dada a natureza policristalina, variações na mesma amostra são esperadas para o método utilizado, pois são realizadas medidas em regiões limitadas da amostra. Uma forma de contornar essa dificuldade é aumentar a amostragem. Apesar das variações composicionais encontradas, o método semi-quantitativo permite apenas estimar a ordem de grandeza dos valores reais. Neste contexto, a composição obtida dentre as amostras analisadas é coerente, o que indica uma distribuição homogênea dos elementos em todo tarugo.

Tabela 3 - Composição atômica obtida para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$ com intervalo de confiança de 95%.

Amostra	Al (%at.)	Mn (%at.)	Be (%at.)	Cu (%at.)
MBE004	$11,96 \pm 0,10$	$10,38 \pm 0,21$	1,60*	$76,07 \pm 0,14$
MBE006	$9,71 \pm 0,93$	$9,59 \pm 0,45$	1,60*	$79,1 \pm 1,33$
MBE008	$12,31 \pm 0,30$	$10,39 \pm 0,53$	1,60*	$75,7 \pm 0,56$
Média	$11,33 \pm 0,78$	$10,12 \pm 0,28$	1,60*	$76,95 \pm 1,04$

* Os teores de Be não puderam ser quantificados, o teor dos demais elementos foram normalizados para 98,4%.
Fonte: (Próprio autor).

A Tabela 4 apresenta a composição atômica para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Co}_{1,6}$ com intervalo de confiança de 95%. Assim como no caso anterior, o teor de Al estimado apresenta-se inferior à composição nominal, os demais elementos permaneceram com a composição próxima da esperada. Além disso, não foram observadas

variações significativas entre as amostras analisadas e, como no caso anterior, a distribuição dos elementos no tarugo é, *a priori*, homogênea.

Tabela 4 - Composição atômica obtida para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Co}_{1,6}$ com intervalo de confiança de 95%.

Amostra	Al (%at.)	Mn (%at.)	Co (%at.)	Cu (%at.)
MCO005	$11,58 \pm 0,33$	$10,79 \pm 0,33$	$1,47 \pm 0,23$	$76,15 \pm 0,50$
MC0007	$12,03 \pm 0,66$	$10,51 \pm 0,46$	$1,72 \pm 0,29$	$75,74 \pm 0,37$
MCO009	$11,87 \pm 0,57$	$10,65 \pm 0,47$	$1,82 \pm 0,35$	$75,66 \pm 0,7$
Média	$11,83 \pm 0,21$	$10,65 \pm 0,15$	$1,67 \pm 0,13$	$75,85 \pm 0,22$

Fonte: (Próprio autor).

O comportamento observado nas ligas que apresentam Be e Co é similar ao encontrado para as ligas com adições de Sb e Zr, conforme Tabela 5 e Tabela 6, respectivamente. Além disso, a concentração atômica de Sb apresentou valores com elevada dispersão. Esse comportamento pode apresentar relação com o tamanho dos precipitados de fases de Sb presentes na liga. O tamanho desses precipitados dificulta a obtenção de regiões representativas, conforme ilustrado na Figura 13(as regiões claras são ricas em Sb).

Tabela 5 - Composição atômica obtida para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$ com intervalo de confiança de 95%.

Amostra	Al (%at.)	Mn (%at.)	Cu (%at.)	Sb (%at.)
MSB005	$12,22 \pm 0,55$	$9,69 \pm 0,55$	$76,32 \pm 0,66$	$1,76 \pm 0,56$
MSB007	$11,83 \pm 0,72$	$10,22 \pm 0,47$	$76,10 \pm 1,23$	$1,86 \pm 0,90$
MSB009	$11,61 \pm 0,31$	$9,65 \pm 0,15$	$76,58 \pm 0,38$	$2,15 \pm 0,06$
Média	$11,89 \pm 0,24$	$9,85 \pm 0,22$	$76,33 \pm 0,30$	$1,92 \pm 0,22$

Fonte: (Próprio autor).

De modo geral, o teor de Al apresentou variações acentuadas em relação à composição nominal das ligas estudadas. No entanto, estes valores não podem ser adotados como verdadeiros, dada a natureza semi-quantitativa das medidas obtidas. Em todo caso, as análises obtidas atestam a homogeneidade do tarugo e permitem verificar que a composição em Cu, Al e Mn é próxima dentre os diferentes lingotes avaliados.

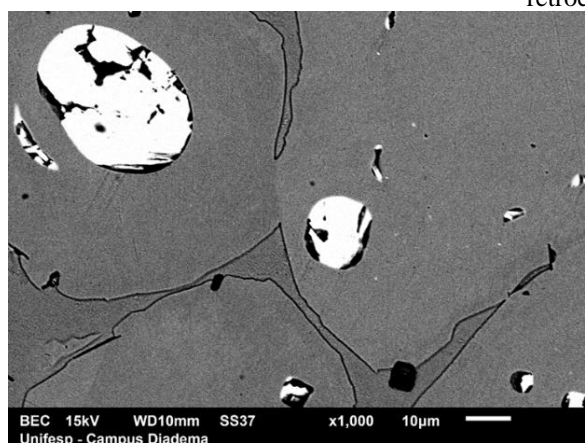
Tabela 6 - Composição atômica obtida para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Zr}_{1,6}$ com intervalo de confiança de 95%.

Amostra	Al (%at.)	Mn (%at.)	Zr (%at.)	Cu (%at.)
MZR004	$11,28 \pm 0,18$	$10,64 \pm 0,26$	1,60*	$76,48 \pm 0,23$
MZR007	$10,84 \pm 0,49$	$10,72 \pm 0,51$	1,60*	$76,84 \pm 0,98$
MZR009	$11,12 \pm 0,33$	$10,87 \pm 0,34$	1,60*	$76,41 \pm 0,35$
Média	$11,08 \pm 0,17$	$10,74 \pm 0,14$	1,60*	$76,58 \pm 0,23$

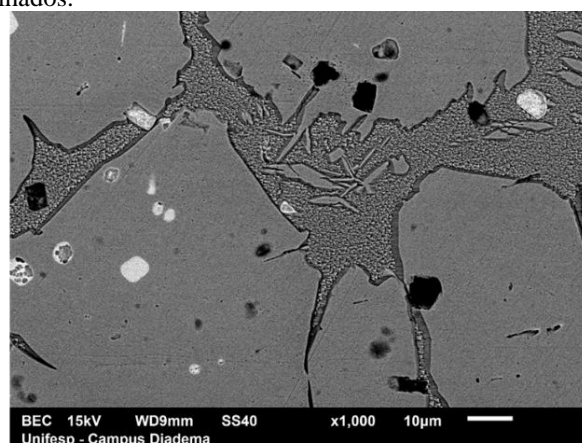
* Os teores de Zr não puderam ser quantificados, o teor dos demais elementos foram normalizados para 98,4%.

Fonte: (Próprio autor).

Figura 13 - Micrografia eletrônica obtida para a amostra MSB009 utilizando detector de elétrons retroespalhados.



(a)



(b)

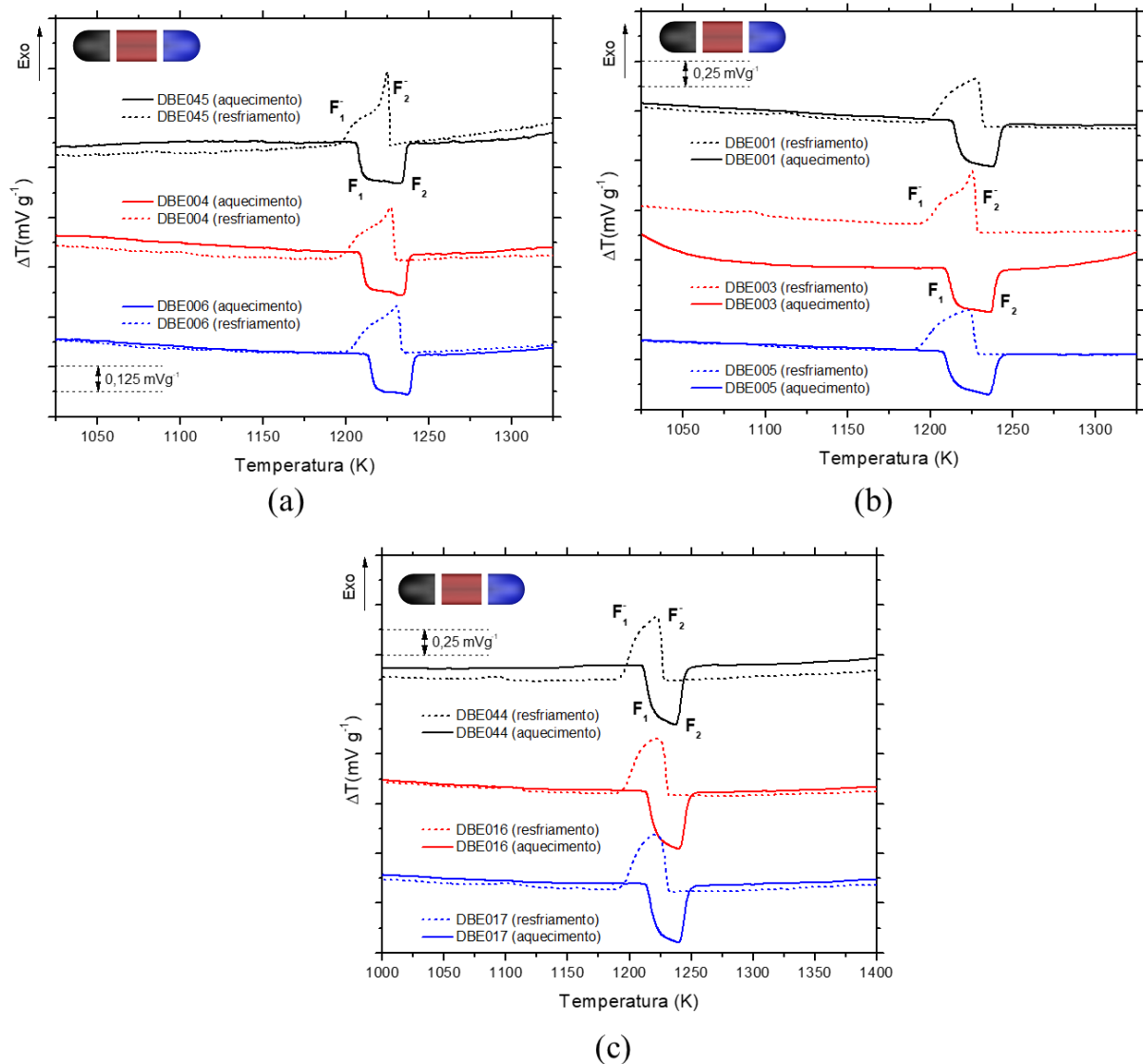
Fonte: (Próprio autor).

4.2 Determinação da temperatura máxima de tratamento térmico

Após a menção dos detalhes fornecidos na seção Procedimentos Experimentais (veja página 14), naturalmente constata-se que o recozimento é o primeiro tratamento térmico necessário para o estudo das transformações de fases das ligas $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{X}_{1,6}$ a partir da condição mais estável. O tratamento térmico de recozimento tem por objetivo obter as fases mais estáveis dentro de um programa experimental e deve ser realizado a partir do último campo de estabilidade das fases antes da fusão. Além disso, a temperatura deve ser elevada o suficiente para facilitar a difusão e conduzir à homogeneização do sistema. Portanto, os primeiros resultados a serem discutidos nesta dissertação referem-se ao perfil dos eventos térmicos de fusão obtidos utilizando-se análise térmica diferencial (DTA).

As curvas DTA da Figura 14 foram obtidas a partir de amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$ em razões de aquecimento/resfriamento iguais a 5 K min^{-1} (Figura 14-a), 10 K min^{-1} (Figura 14-b) e 15 K min^{-1} (Figura 14-c). Considerando as medidas realizadas, a temperatura para o início da fusão deste material foi estimada em $(1209,8 \pm 1,8) \text{ K}$. A variação da razão de aquecimento promoveu variações aleatórias nos eventos de fusão, o que por sua vez sugere independência entre essas variáveis. Em todo caso, a razão de aquecimento, assim como a massa da amostra, influencia na resolução das curvas termoanalíticas. A comparação entre as curvas da Figura 14 permite verificar que a razão de aquecimento de menor magnitude promove a melhor resolução. Além disso, a redução de massa entre as amostras DBE001 (45,0 mg) e DBE003 (20,3 mg) na Figura 14-b exemplifica o efeito positivo desta variação sobre a resolução das curvas DTA. Esta observação é coerente com a literatura clássica no campo da análise térmica (Ionashiro, Caires e Gomes, 2004). A resolução dos eventos térmicos é um importante parâmetro para a formulação de hipóteses sobre as etapas de fusão e solidificação da liga metálica. No entanto, apesar da apresentação de hipóteses nos parágrafos seguintes, a temperatura de fusão é o resultado experimental alvo desta etapa do trabalho. Essa constatação justifica-se pela definição da temperatura máxima de tratamento térmico a partir dos eventos identificados pelas curvas DTA.

Figura 14 - Curvas DTA obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$ com razões de aquecimento iguais a: (a) 5 K min^{-1} , (b) 10 K min^{-1} e (c) 15 K min^{-1} .



Fonte: (Próprio autor).

As curvas DTA obtidas para a liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$ apresentadas na Figura 14 permitem a identificação de um grupo de eventos endotérmicos, entre 1200 K e 1250 K durante o aquecimento, ao qual podem ser atribuídos ao menos dois eventos de fusão F_1 e F_2 . A solidificação dessa liga pode ser identificada durante o resfriamento em pelo menos dois eventos exotérmicos F_1^- e F_2^- . A análise dos eventos de fusão e solidificação sugere a presença de ao menos duas fases na temperatura imediatamente anterior ao primeiro evento endotérmico durante o aquecimento. A intensidade dos eventos F_1 e F_1^- , por sua vez, indica que a primeira etapa de fusão e a segunda de solidificação envolvem a fase minoritária e/ou com menor entalpia molar de fusão. Uma última consideração sobre o perfil térmico das curvas DTA na Figura 14 pode ser feita em relação à histerese entre os eventos de solidificação e fusão. O evento registrado no resfriamento, em geral, inicia-se em uma temperatura menor do que aquela

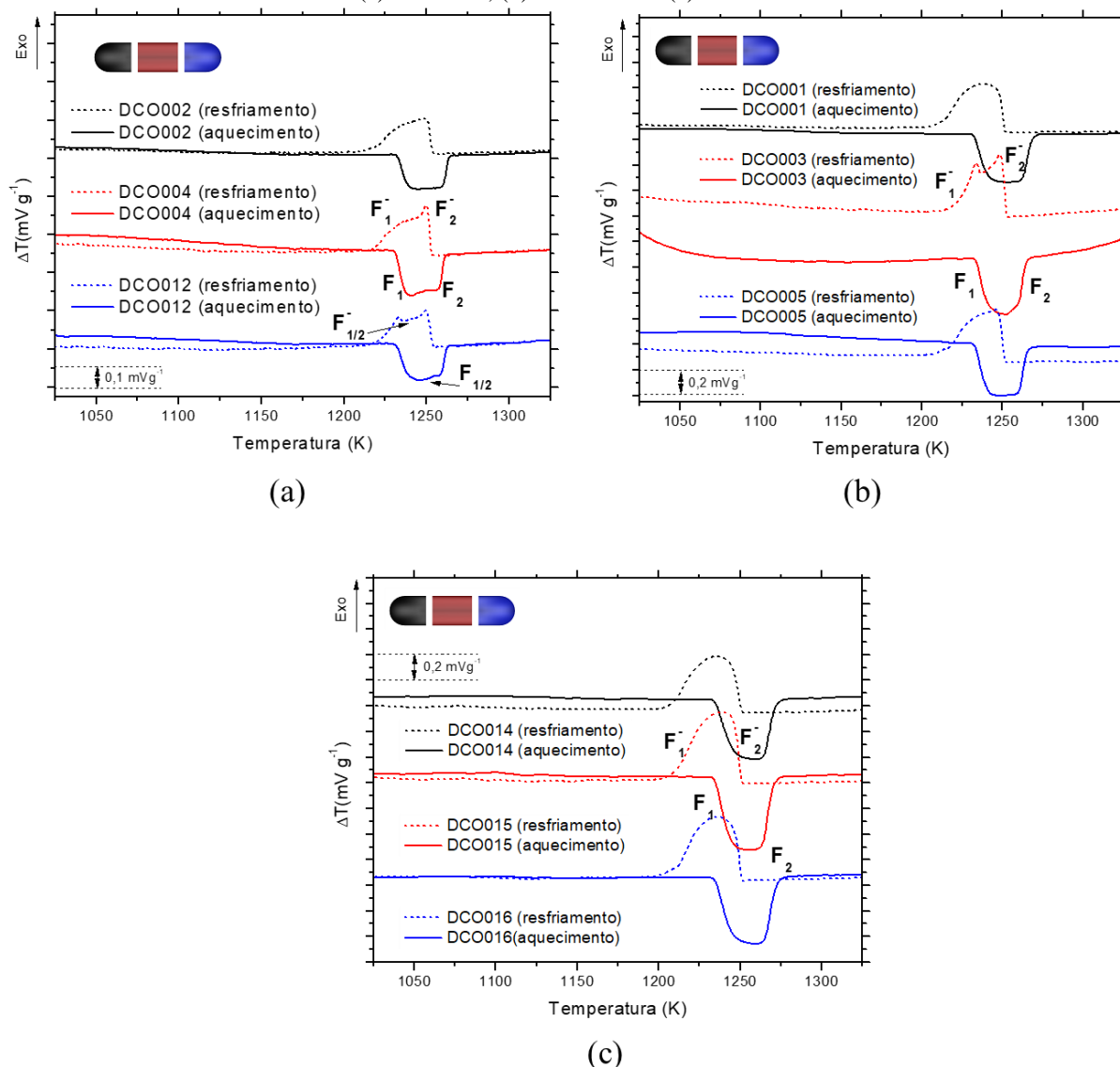
observada no aquecimento, dado o fenômeno conhecido por super-resfriamento (“Superarrefecimento”, 2017). Em todas as curvas registradas na Figura 14, o evento F_2^- se inicia em uma temperatura superior ao evento F_1 , o que se justifica apenas pela existência dos eventos F_2 e F_1^- . Essa constatação reforça a hipótese de que os picos identificados por DTA referem-se à sobreposição de dois ou mais eventos térmicos como sugerido.

As hipóteses levantadas para a fusão da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$ podem ser formalizadas considerando-se a existência de duas fases sólidas estáveis até 1200 K, S_1 e S_2 . O primeiro evento de fusão, F_1 , está associado com a fusão da fase S_1 ($S_1 + S_2 \rightarrow S_2 + L$, onde L refere-se à fração líquida do sistema). A fusão da fase S_2 ocorre na sequência ($S_2 + L \rightarrow L$) e pode ser associada ao evento térmico F_2 . É válido ressaltar que a fase S_1 , em relação à fase S_2 , deve apresentar menor fração molar e/ou menor entalpia molar de fusão.

A Figura 15 apresenta as curvas DTA obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Co}_{1,6}$ em razão de aquecimento/resfriamento iguais a 5 K min^{-1} (Figura 15-a), 10 K min^{-1} (Figura 15-b) e 15 K min^{-1} (Figura 15-c). A temperatura média obtida para o início da fusão da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Co}_{1,6}$ foi de $(1231,1 \pm 0,9) \text{ K}$. O comportamento térmico encontrado nesse caso é similar ao já discutido para a liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$, inclusive pela intensidade dos eventos F_1 e F_2 . Considerando esta similaridade, os eventos poderiam ser explicados pela hipótese de um campo sólido bifásico com fases que passam por uma fusão em duas etapas, idêntica à hipótese apresentada para a liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$.

No entanto, a curva DTA obtida a 5 K min^{-1} para a amostra DCO012 (Figura 15-a) sugere a existência de um terceiro evento térmico $F_{1/2}$. Considerando esse evento térmico, a hipótese mais adequada sugere a existência de um campo trifásico a 1200 K. Portanto, de acordo com os resultados experimentais, a fusão das três fases sólidas S_1 , S_2 e S_3 deve ocorrer de acordo com as seguintes transições: $S_1 + S_2 + S_3 \rightarrow S_2 + S_3 + L \rightarrow S_2 + L \rightarrow L$, atribuídas aos eventos F_1 , $F_{1/2}$ e F_2 , respectivamente. Considerando que a entalpia molar de fusão das fases S_1 , S_2 e S_3 é aproximadamente a mesma, a fração molar destas fases deve respeitar a seguinte relação: $\chi_m^2 > \chi_m^1 > \chi_m^3$, dada sua relação direta com a intensidade dos picos observada na curva DTA obtida para a amostra DCO012 na Figura 15-a.

Figura 15 - Curvas DTA obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Co}_{1,6}$ com razões de aquecimento iguais a: (a) 5 K min^{-1} , (b) 10 K min^{-1} e (c) 15 K min^{-1} .

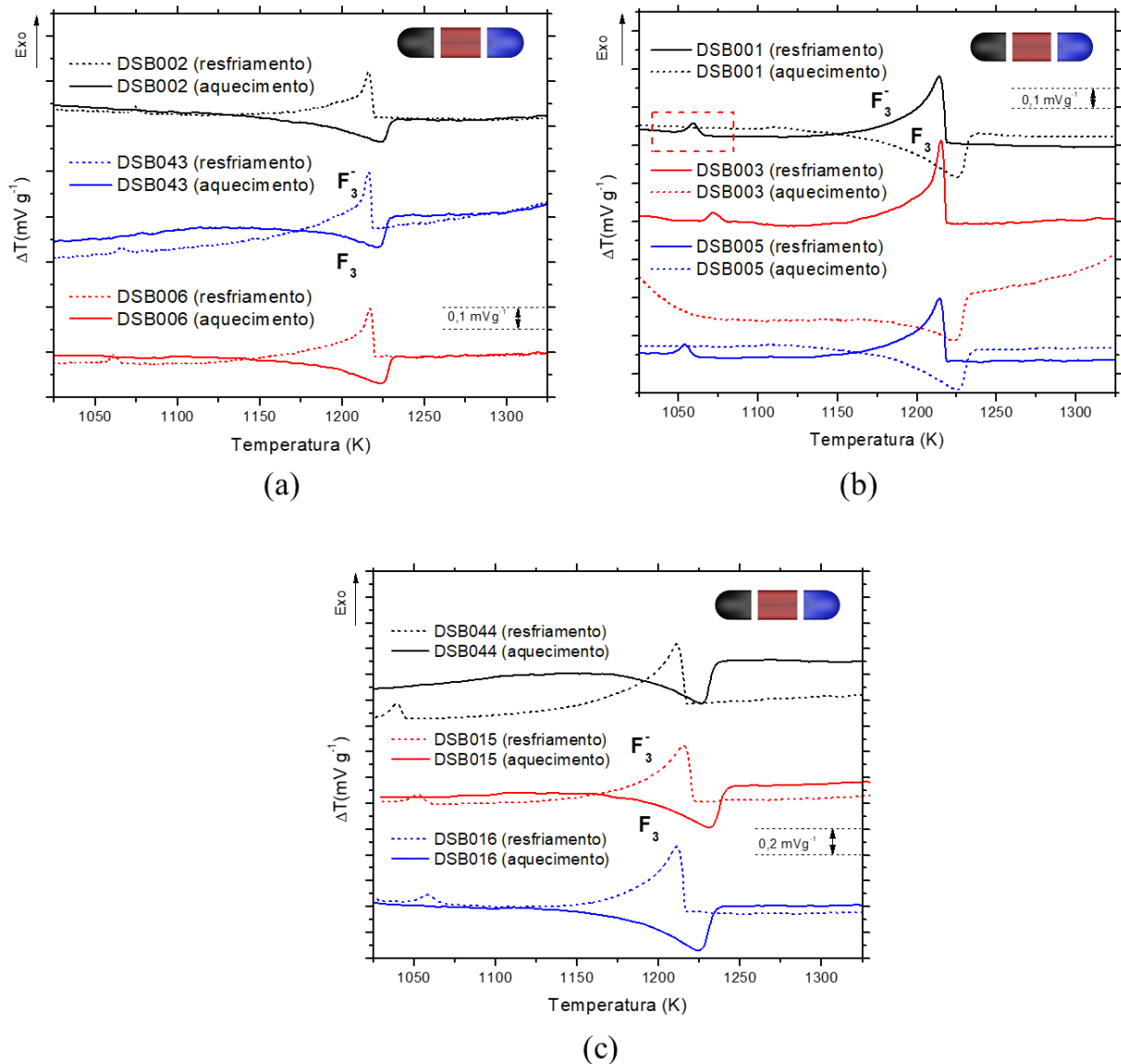


Fonte: (Próprio autor).

Na Figura 16 foram apresentadas as curvas DTA obtidas para a liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$ a 5 K min^{-1} (Figura 16-a), 10 K min^{-1} (Figura 16-b) e 15 K min^{-1} (Figura 16-c). A temperatura de início da fusão foi estimada em $(1133,4 \pm 13,2) \text{ K}$. Ao contrário dos casos anteriores, o valor obtido para a temperatura de fusão situa-se em um intervalo de confiança com maior amplitude devido à dificuldade em estimar a real temperatura de início da fusão, o que se justifica pelo perfil do evento F_3 . O evento endotérmico F_3 está associado com a fusão da liga e, como esperado, é uma transição reversível. Sua reversibilidade foi confirmada pela presença do evento exotérmico de solidificação F_3^- , registrado durante o resfriamento. Apesar da baixa resolução dos eventos, que não permitiu a separação dos picos na transição, pelas temperaturas de início da fusão e da solidificação, constata-se que o evento F_3 deve estar

associado com a sobreposição de vários eventos. Além disso, um evento exotérmico em torno de 1050 K foi observado após a solidificação da liga durante o resfriamento e, pode estar associado com a precipitação de uma fase. Este evento não será estudado em um primeiro momento, pois pode estar associado às condições da amostra e sua presença deverá ser verificada em amostras termicamente tratadas.

Figura 16 - Curvas DTA obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$ com razões de aquecimento iguais a: (a) 5 K min^{-1} , (b) 10 K min^{-1} e (c) 15 K min^{-1} .

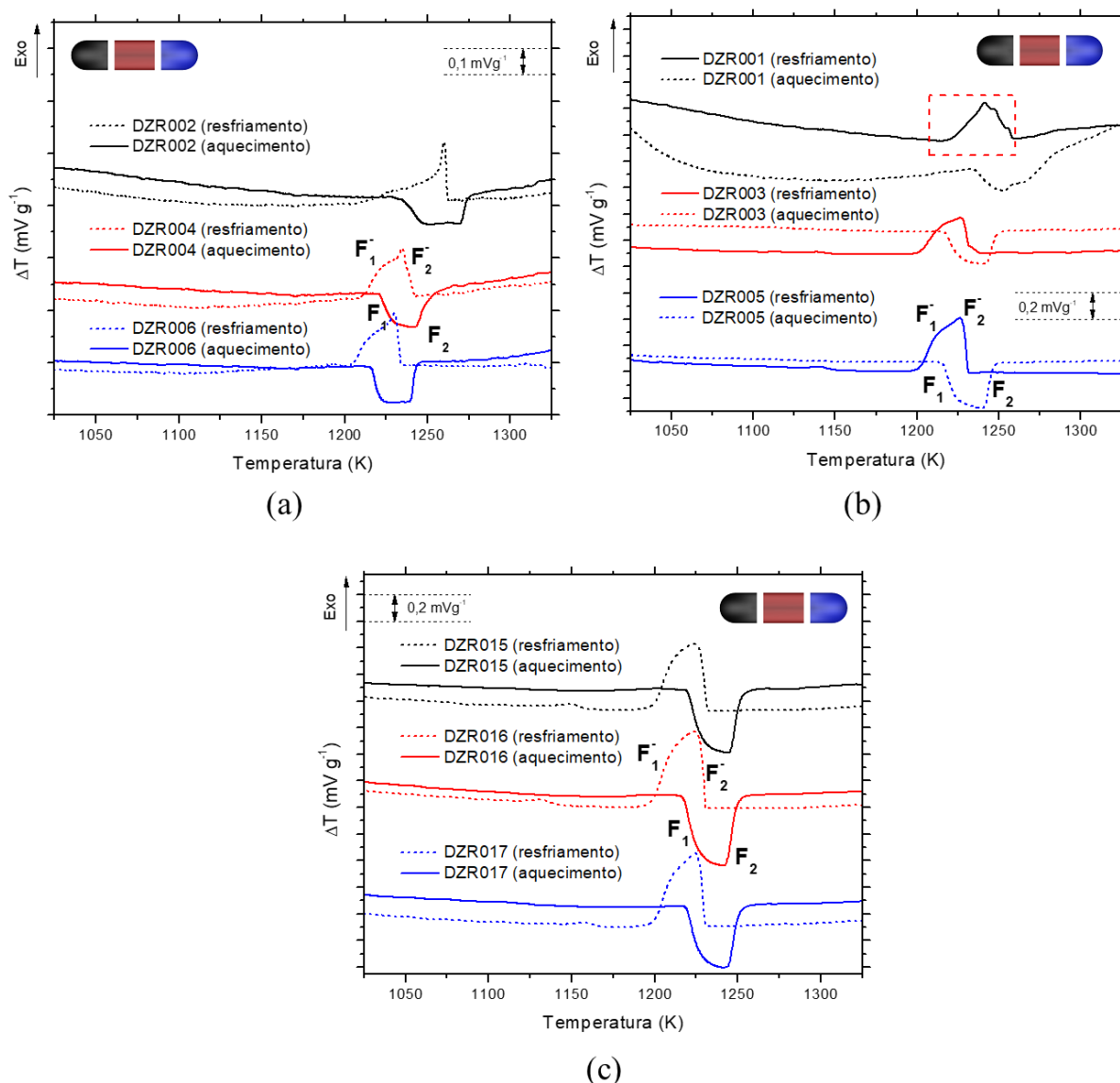


Fonte: (Próprio autor).

A Figura 17 apresenta os resultados termoanalíticos obtidos por DTA para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Zr}_{1,6}$ em razões de aquecimento/resfriamento iguais a 5 K min^{-1} (Figura 17-a), 10 K min^{-1} (Figura 17-b) e 15 K min^{-1} (Figura 17-c). A presença dos eventos endotérmicos F_1 e F_2 , entre 1200 e 1250 K, deve-se à fusão da liga. A presença dos eventos exotérmicos F_1^- e F_2^- durante o resfriamento está associada à solidificação da liga. O início da

temperatura de fusão foi estimado em $(1218,6 \pm 4,3)$ K. As amostras DZR002 (Figura 17-a) e DZR001 (Figura 17-b) apresentaram diferenças no intervalo de temperatura da fusão e solidificação. Esse comportamento indica uma possível heterogeneidade na composição do tarugo, ou ainda, variações instrumentais. Para a amostra DZR001, o evento de solidificação em destaque na Figura 17-b indica que a solidificação pode apresentar mais de duas transições de fases.

Figura 17 -. Curvas DTA obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Zr}_{1,6}$ com razões de aquecimento iguais a: (a) 5 K min^{-1} , (b) 10 K min^{-1} e (c) 15 K min^{-1} .



Fonte: (Próprio autor).

Considerando-se 95% da menor temperatura de fusão para as ligas estudadas, o tratamento térmico de recozimento dos tarugos obtidos foi realizado a 1073 K. Nessa

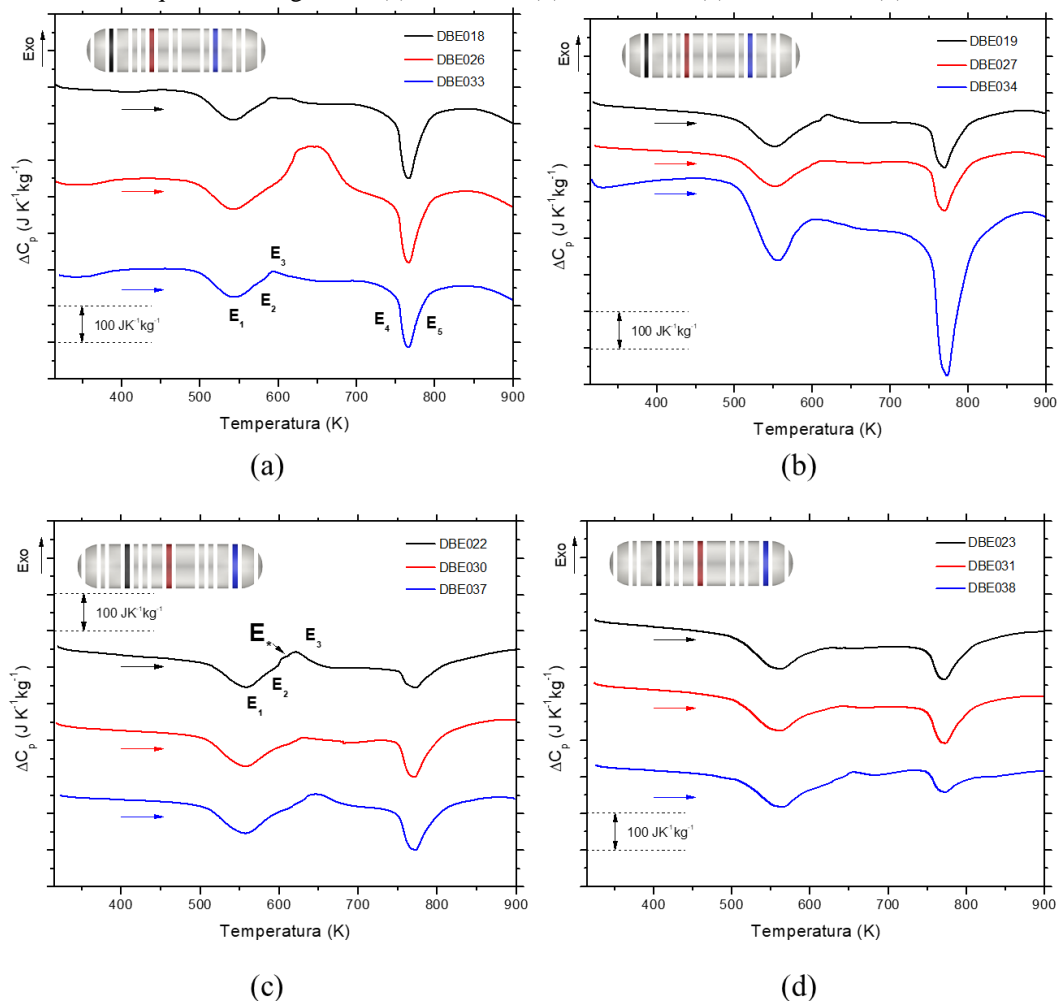
temperatura, todas as ligas situam-se no campo de estabilidade das fases sólidas que permanecem estáveis até a fusão do material.

4.3 Caracterização térmica, magnética e estrutural das ligas $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{X}_{1,6}$

4.3.1 Transformações de fases da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$

A Figura 18 apresenta curvas DSC obtidas para amostras recozidas da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$ em razões de aquecimento iguais a 5 K min^{-1} (Figura 18-a), 10 K min^{-1} (Figura 18-b), 15 K min^{-1} (Figura 18-c) e 20 K min^{-1} (Figura 18-d). As curvas foram obtidas em triplicata e, as amostras DBE026 (Figura 18-a), DBE034 (Figura 18-b) e DBE038 (Figura 18-c) apresentaram diferenças que podem estar relacionadas com a calibração do equipamento e/ou amostragem. Em geral, durante o aquecimento foram constatados dois eventos endotérmicos (E_1 e E_2), um exotérmico (E_3) entre 500 K e 600 K e dois eventos endotérmicos (E_4 e E_5) entre 700 K e 800 K.

Figura 18 - Curvas DSC obtidas entre 300 K e 900 K para amostras recozidas da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$ com razões de aquecimento iguais a: (a) 5 K min^{-1} , (b) 10 K min^{-1} , (c) 15 K min^{-1} e (d) 20 K min^{-1} .

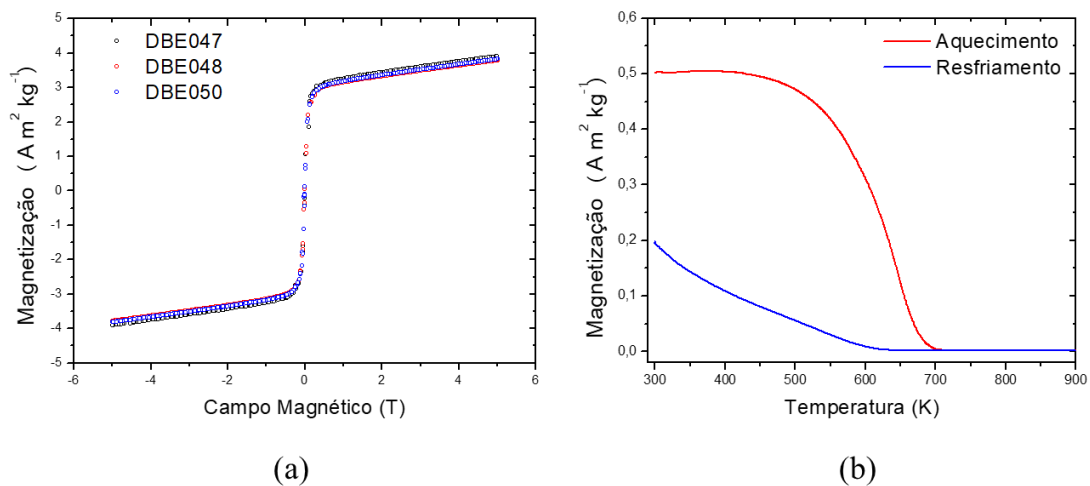


Fonte: (Próprio autor).

Considerando o sistema ternário de composição $\text{Cu}_{74,5}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}$ (veja seção 1.3.1, página 9), o evento E_1 pode estar relacionado com a transição espínodal, $\beta_1(\text{D}0_3) + \beta_3(\text{L}2_1) \rightarrow \beta_1(\text{D}0_3)$. O evento E_2 pode ter relação com a transição da fase $\beta_3(\text{L}2_1)$ de ferromagnética para paramagnética (Bouchard e Thomas, 1976; Kainuma *et al.*, 1998). Faz-se necessário destacar que a fase $\beta_3(\text{D}0_3)$ é paramagnética e a fase $\beta_3(\text{L}2_1)$ é ferromagnética, portanto, a transição mencionada deve promover alterações no comportamento magnético da liga.

A Figura 19 apresenta as curvas de magnetização em função do campo e da temperatura para amostras recozidas da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$. O comportamento observado na Figura 19-a é coerente com o comportamento ferromagnético esperado devido à presença da fase $\beta_3(\text{L}2_1)$. Além disso, a mudança de magnetização observada na Figura 19-b corrobora com as hipóteses de que as transições detectadas nos eventos E_1 e E_2 são de natureza magnética. Além disso, a transição detectada no ensaio de magnetização ocorre entre 500 e 700 K, mesmo intervalo de ocorrência dos eventos E_1 e E_2 .

Figura 19 - Curvas de magnetização obtidas para amostras recozidas da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$ (a) em função do campo a 300 K e (b) em função da temperatura a $2,0 \cdot 10^{-2}$ T na razão de aquecimento de 10 K min^{-1} .

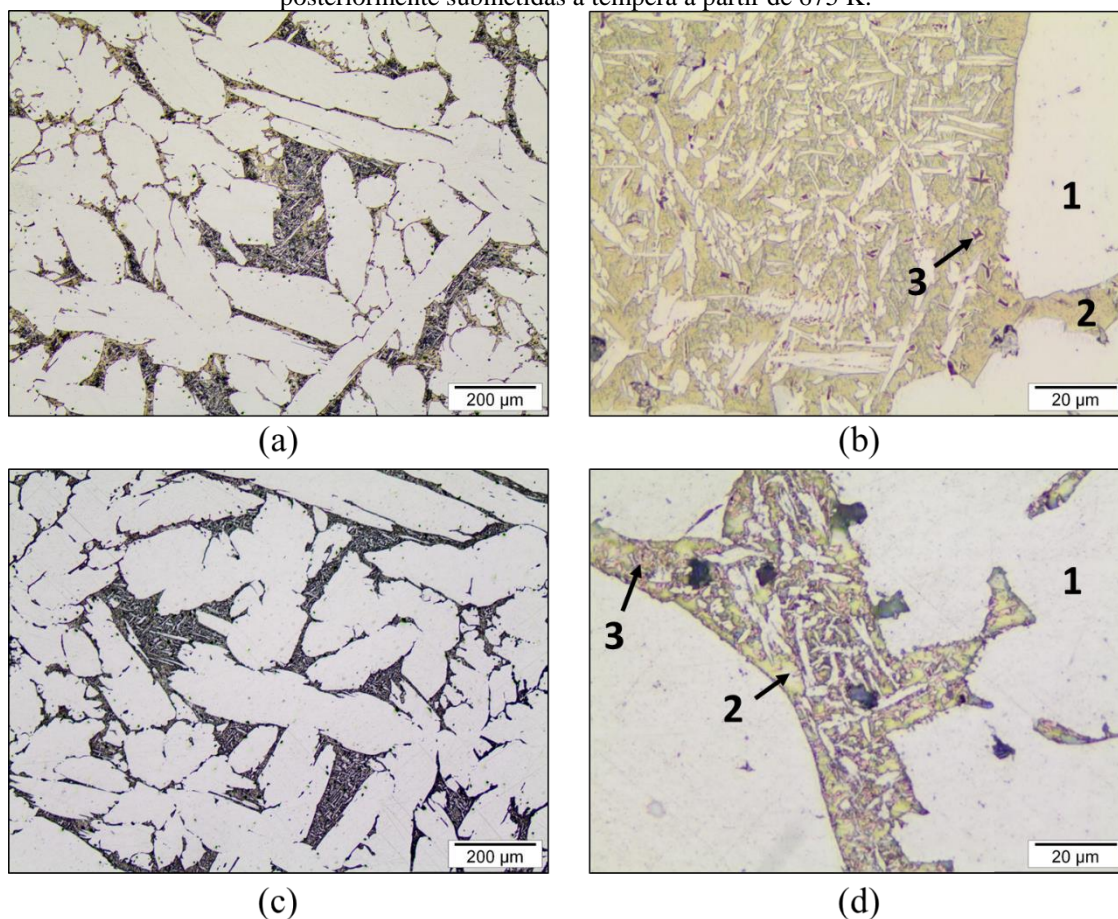


Fonte: (Próprio autor).

As fases envolvidas nas transições detectadas pelos eventos E_1 e E_2 apresentam aspectos estruturais e de composição similares, logo, a manifestação de alterações microestruturais na liga não deve estar associada a estes eventos. O evento E_3 não foi detectado na liga ternária (veja Figura 8), mas pode estar relacionado com a precipitação de uma fase metaestável, formada devido à razão de resfriamento utilizada ter sido insuficiente para atingir a condição mais estável do sistema.

A caracterização de amostras recozidas e posteriormente submetidas a têmpera a partir de 675 K faz-se necessária para identificação da fase formada no evento E₃. Micrografias ópticas e eletrônicas foram obtidas em triplicata para amostras recozidas e para amostras inicialmente recozidas e posteriormente submetidas a têmpera a partir de 675 K, condições que antecedem e sucedem os eventos E₁, E₂ e E₃. Em cada condição, as análises foram realizadas em triplicata, mas não foram encontradas diferenças significativas, portanto, as micrografias que melhor representam o conjunto de dados foram apresentadas na Figura 20. Esse mesmo procedimento será utilizado no decorrer do trabalho. A apresentação das micrografias só será acompanhada de identificação amostral em casos que a amostragem revele diferenças microestruturais significativas.

Figura 20 - Micrografias ópticas obtidas para a liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$ (a)-(b) recozidas e (c)-(d) posteriormente submetidas a têmpera a partir de 675 K.



Fonte: (Próprio autor).

Conforme Figura 20-a e Figura 20-c, não foram constatadas diferenças microestruturais para amostras recozidas e submetidas a têmpera a partir de 675 K, onde são identificadas no mínimo 3 regiões (conforme indicado na Figura 20-b e na Figura 20-d). Na Figura 20-a, verifica-se a presença de grãos de uma fase majoritária com o crescimento de fases na região

intergranular. A Figura 20-b fornece detalhes da região intergranular da amostra recozida. Nessa região, grãos da fase identificada por 1 são encontrados e podem estar relacionados com pontos de nucleação, cujo crescimento do grão foi interrompido. Essa condição pode estar associada com a razão de resfriamento do tratamento térmico, indicando que a condição mais estável não foi atingida. A fase indicada por 3 (pequenos precipitados avermelhados) apresentou-se em maior número quando as amostras foram submetidas a têmpera a partir de 675 K do que nas amostras recozidas (veja micrografias (b) e (d) na Figura 20). O aumento na fração relativa dessa fase pode ter ocorrido pela precipitação identificada no evento térmico E₃ da Figura 18. Esse comportamento indica que durante o resfriamento, apenas uma precipitação parcial da fase ocorreu, muito provavelmente devido à razão de resfriamento. Portanto, parte desta fase ficou dissolvida em uma configuração metaestável (acima do limite de solubilidade).

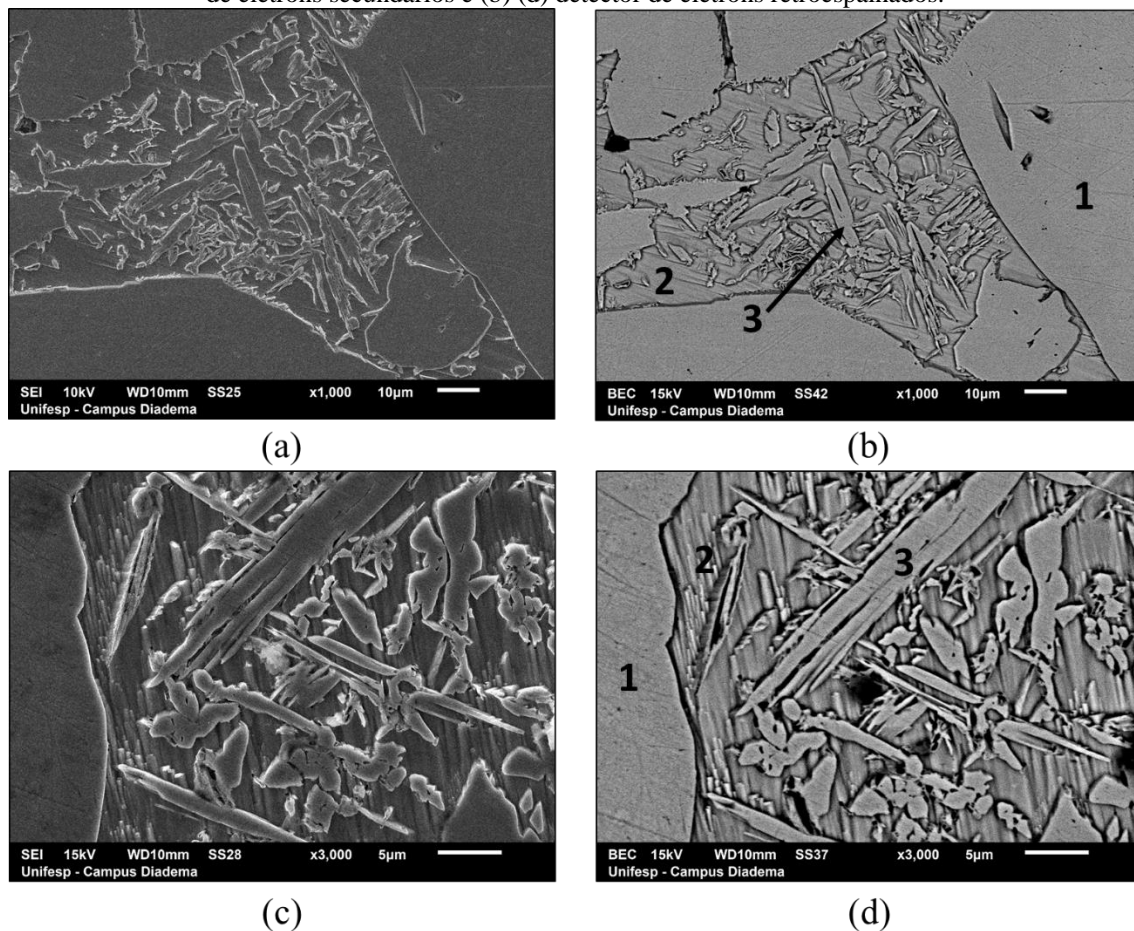
A Figura 21 apresenta micrografias eletrônicas de varredura obtidas para amostras da liga Cu_{72,9}Al_{15,0}Mn_{10,5}Be_{1,6} inicialmente recozidas. Nessas micrografias, as fases observadas por microscopia óptica são agora observadas com maior riqueza de detalhes. As imagens registradas pelo detector de elétrons retroespalhados (veja Figura 21-b e Figura 21 -d) revelam que a composição das fases identificadas é similar, apesar da diferença morfológica. As regiões de 1 a 3, identificadas na Figura 21 -b e Figura 21 -d, quando analisadas por EDX, apresentaram composição média (obtida a partir de regiões com morfologias similares) conforme Tabela 7. Note que a composição de Be não foi constatada em nenhum dos pontos verificados, isso porque a energia associada a este elemento é de baixa intensidade e pode ser absorvida ou sofrer efeitos de fluorescência devido à presença majoritária dos demais elementos (Goldstein *et al.*, 2003).

Tabela 7 - Composição obtida para as regiões indicadas na Figura 21 -b e Figura 21-d.

Região	Be (%at.)	Al (%at.)	Mn (%at.)	Cu (%at.)
1	-	12,78 ± 0,53	9,61 ± 0,25	77,6 ± 0,54
2	-	17,23 ± 1,28	12,38 ± 1,48	70,39 ± 1,76
3	-	12,46 ± 0,49	9,11 ± 0,32	78,43 ± 0,36

Fonte: (Próprio autor).

Figura 21. Micrografias eletrônicas obtidas para a liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$ recozida utilizando (a) (c) detector de elétrons secundários e (b) (d) detector de elétrons retroespalhados.

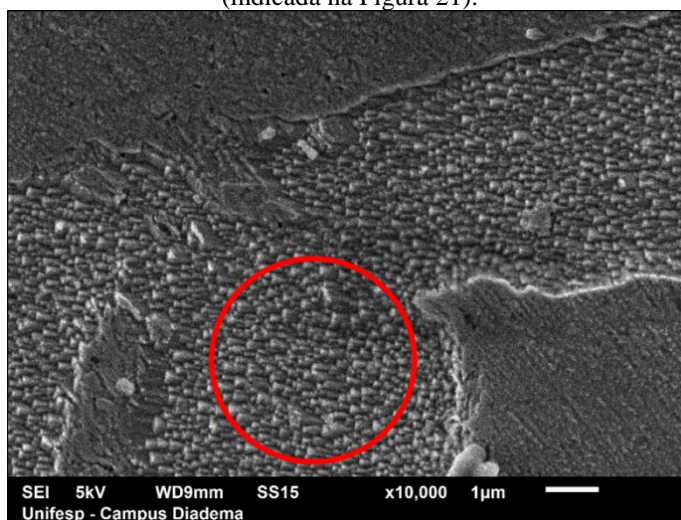


Fonte: (Próprio autor).

Os dados obtidos por EDX confirmam que as composições médias das regiões analisadas são muito próximas. Porém, constata-se ao menos que a região 2 apresenta percentual atômico de Cu inferior e de Al e Mn superior ao que foi encontrado para as demais regiões. Portanto, a região 2 pode estar associada com a presença de fases ordenadas que apresentam maior fração de Al e Mn, como as fases $\text{T}_3\text{-Cu}_3\text{Mn}_2\text{Al}$ e $\beta_3(\text{Cu}_2\text{AlMn})$. A fase $\beta_1(\text{Cu}_3\text{Al})$ pode também estar presente e em maior abundância do que as demais, o que manteria a fração de Cu alta como constatado. Tais fases não apresentam diferença morfológica e são comumente encontradas no sistema Cu-Al-Mn. Em alguns pontos das amostras analisadas, a região 2 aparece em maior abundância e uma morfologia característica pode ser observada, conforme apresentado na Figura 22. Essa morfologia pode estar associada ao sistema cristalino das fases que compõem essa região. As fases $\text{T}_3\text{-Cu}_3\text{Mn}_2\text{Al}$, $\beta_3(\text{Cu}_2\text{AlMn})$ e $\beta_1(\text{Cu}_3\text{Al})$ pertencem ao sistema cúbico, o que condiz com a morfologia detectada. As regiões 1 e 3 apresentam composições química similares e, como já discutido, a região 3 pode estar associada a pontos de nucleação da mesma fase observada na região 1. Ambas as regiões podem estar

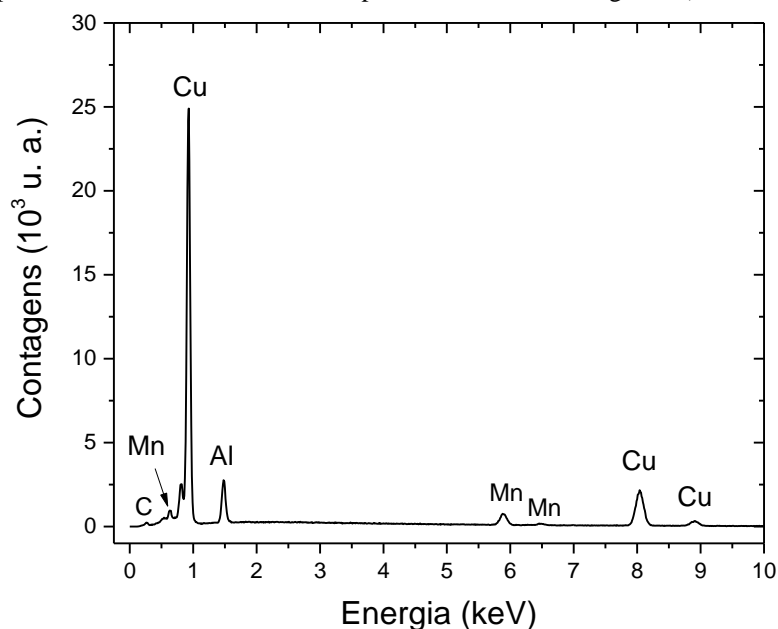
associadas com grãos da fase α - (Cu). Os espectros de EDX obtidos na análise semi-quantitativa apresentam o perfil ilustrado na Figura 23, o pico associado ao átomo de C deve-se ao material abrasivo utilizado durante o preparo da amostra.

Figura 22. Micrografia eletrônica de varredura obtida por elétrons secundários, com destaque para a região 2 (indicada na Figura 21).



Fonte: (Próprio autor).

Figura 23 - Espectro de EDX obtido em um dos pontos analisados na região 1 (indicada na Figura 21).

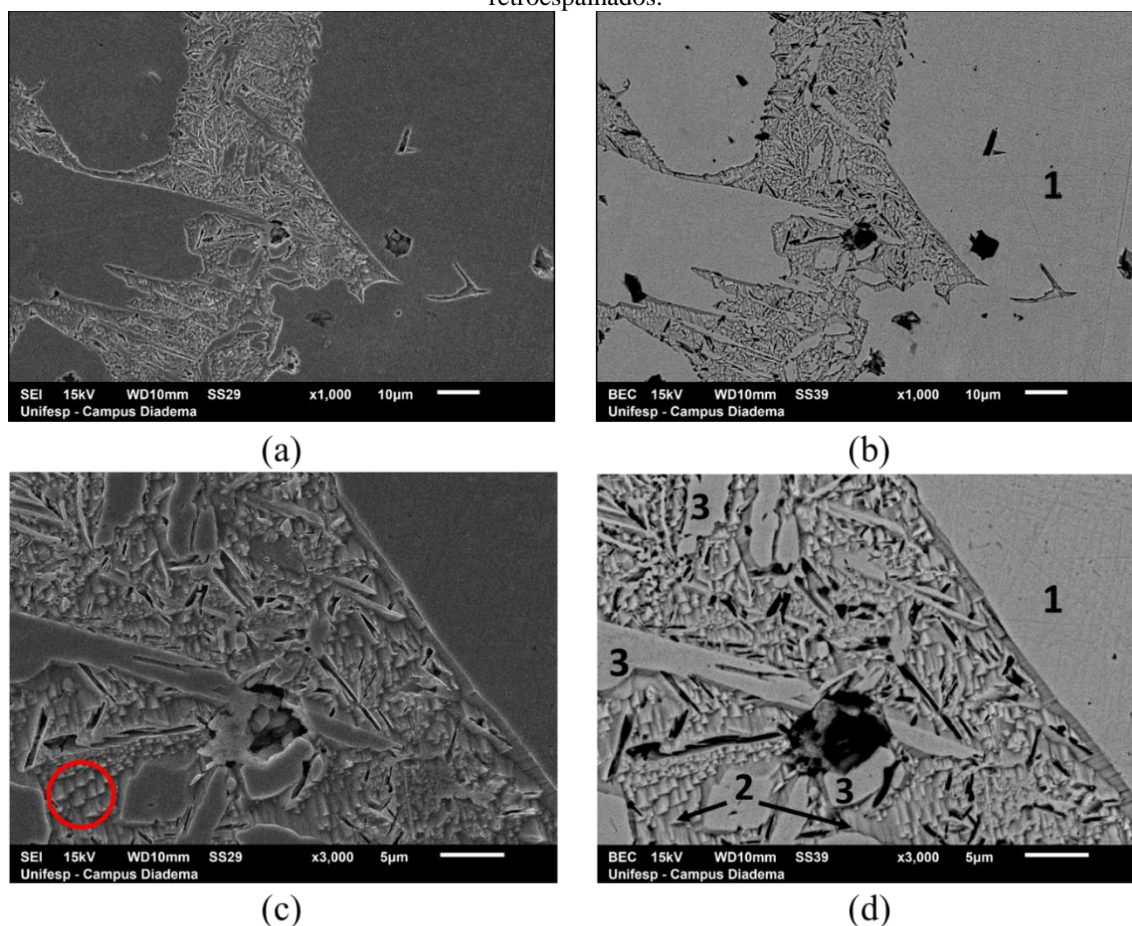


Fonte: (Próprio autor).

Para as amostras submetidas a têmpera a partir de 675 K foram obtidas as micrografias eletrônicas de varredura apresentadas na Figura 24, medidas de EDX foram realizadas para diversos pontos e sumarizadas em três regiões, identificadas na Figura 24-d. Assim como nos resultados já apresentados, a composição química nessas regiões foi obtida e apresenta-se na

Tabela 8. A morfologia encontrada nessa condição é a mesma para a amostra recozida (veja Figura 21), inclusive a morfologia encontrada para a região 2, conforme destacado na Figura 24-c. Além disso, a única variação representativa na composição dessas regiões está associada à região 2 com redução no teor de Mn. Esse resultado é a evidência de que uma transformação da fase $\beta_3(\text{Cu}_2\text{AlMn})$ para $\beta_1(\text{Cu}_3\text{Al})$ (como previsto pela literatura (Bouchard e Thomas, 1976; Obradó *et al.*, 1998)) pode ter ocorrido. O Mn oriundo da fase $\beta_3(\text{Cu}_2\text{AlMn})$ pode se dissolver na fase α - (Cu), onde uma variação de composição significativa não seria notada, pois essa fase apresenta-se em grande quantidade na liga e a dissolução dessa quantidade de Mn, pouco mudaria em sua composição anterior.

Figura 24 - Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para a liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$ submetida a têmpera a partir de 675 K, utilizando-se: (a)-(c) detector de elétrons secundários e (b)-(d) detector de elétrons retroespalhados.



Fonte: (Próprio autor).

Portanto, as transições associadas aos eventos endotérmicos E_1 e E_2 da Figura 18 podem ser associados à transição espinodal e   transição magnética da fase $\beta_3(\text{Cu}_2\text{AlMn})$. O evento E_3 por outro lado parece estar associado   precipitação de uma fase com composição próxima às

fases identificadas, dado que uma terceira fase foi observada por microscopia óptica, mas não pôde ser identificada nas análises por MEV e EDX.

Tabela 8 - Composição obtida para as regiões indicadas na Figura 24-b e Figura 24-d.

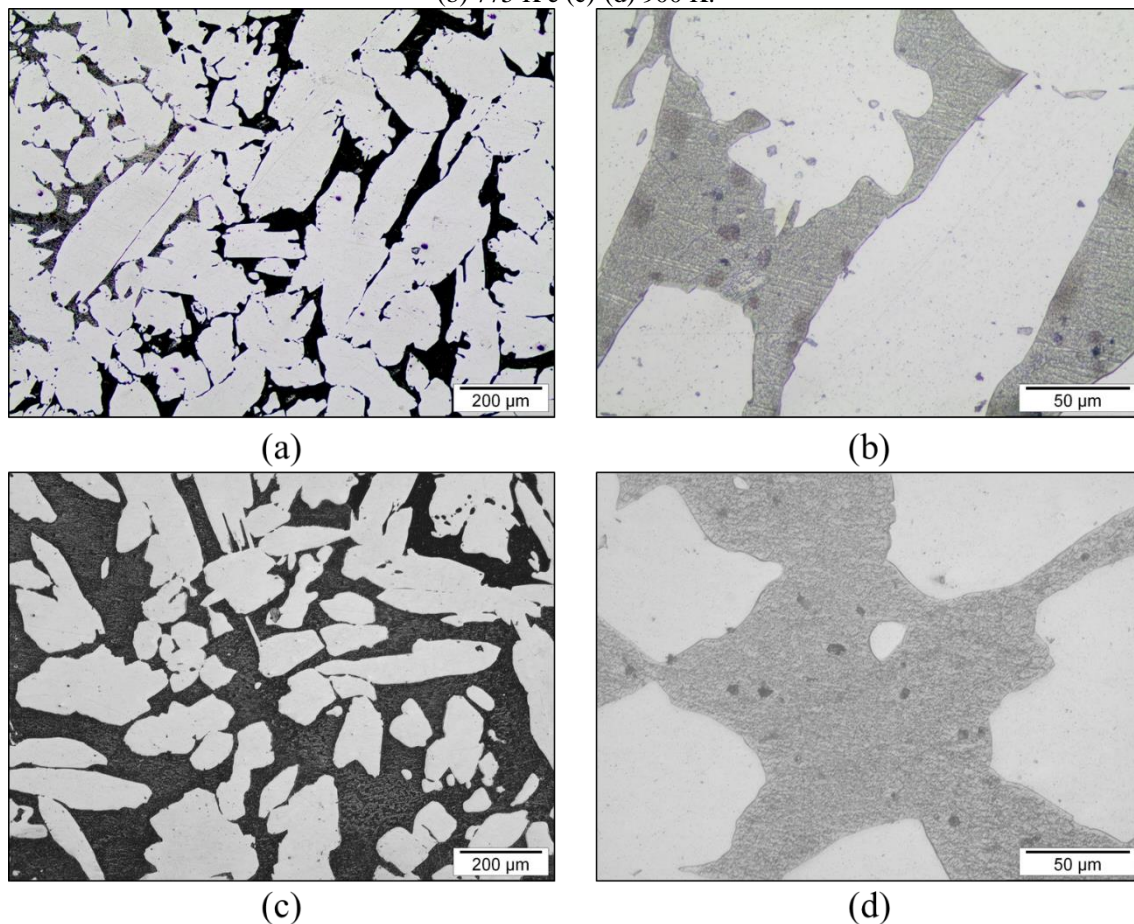
Região	Be (%at.)	Al (%at.)	Mn (%at.)	Cu (%at.)
1	-	$12,6 \pm 0,25$	$9,48 \pm 0,2$	$77,92 \pm 0,31$
2	-	$17,72 \pm 2,44$	$9,37 \pm 2,44$	$72,91 \pm 4,22$
3	-	$12,77 \pm 0,91$	$8,21 \pm 0,89$	$79,02 \pm 1,09$

Fonte: (Próprio autor).

Na sequência das transições identificadas por DSC, verifica-se que o pico entre 700 K e 800 K na Figura 18 é assimétrico e pode estar relacionado a dois eventos endotérmicos E₄ e E₅. Como os eventos não estão completamente separados, a micrografia obtida para amostras submetidas a têmpera a partir de 775 K pode apresentar os produtos do evento E₄ e parte dos produtos do evento E₅. Para distinguir os eventos E₄ e E₅, micrografias foram obtidas para amostras submetidas a têmpera a partir de 900 K.

A Figura 25 apresenta as micrografias ópticas que representam a microestrutura encontrada para amostras submetidas a têmpera a partir de 775 K e 900 K. Em ambas as condições são encontradas apenas duas regiões distintas, o que indica a presença de pelo menos duas fases. Em relação às amostras submetidas a têmpera a partir de 675 K (veja Figura 20), nota-se que os contornos de grão não apresentam mais a presença de pontos de nucleação da fase α -(Cu) ou de precipitados, o que indica que estas fases foram consumidas durante as transições relacionadas aos eventos E₄ e E₅. O consumo dos precipitados deve ocorrer apenas no evento E₄, já que não são observados precipitados na Figura 25-b. Por outro lado, a fase α -(Cu) é consumida em ambos os eventos (note que a fração da fase α -(Cu) diminui quando compara-se as microestruturas (a) e (c) apresentadas na Figura 25). Como a fase α -(Cu) é composta majoritariamente por Cu, essas transições devem promover um enriquecimento em Cu nas fases presentes na região intergranular.

Figura 25 - Micrografias ópticas obtidas para a liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$ submetidas a têmpera a partir de (a)-(b) 775 K e (c)-(d) 900 K.

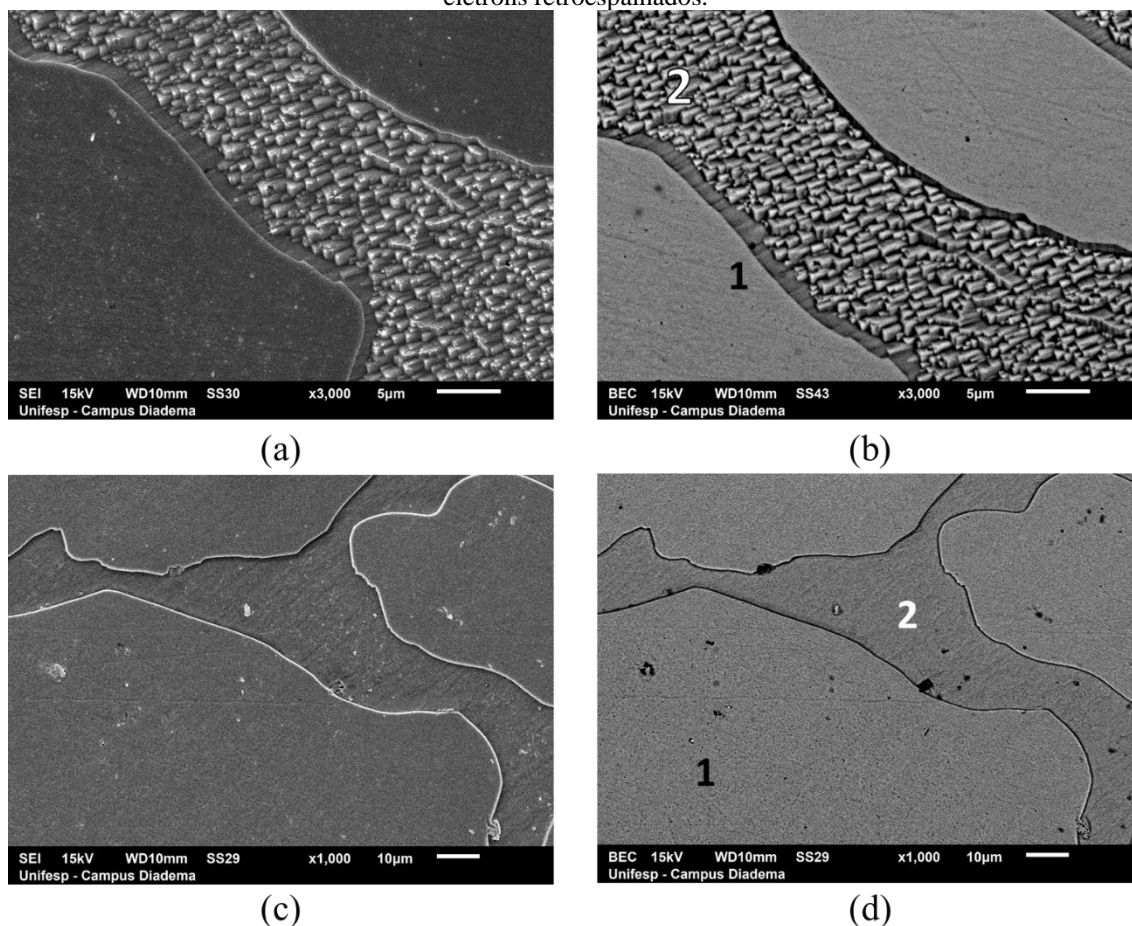


Fonte: (Próprio autor).

A Figura 26 apresenta as micrografias eletrônicas obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$ submetidas a têmpera a partir de 775 K e 900 K. Durante a análise foram utilizados detectores de elétrons secundários e retroespalhados. A Figura 26-a indica que a região intergranular da amostra submetida a têmpera a partir de 775 K apresenta a morfologia já apresentada anteriormente, possivelmente associada com fases do sistema cúbico. A micrografia apresentada para amostra submetida a têmpera a partir de 900 K na Figura 26-c não apresentou a mesma morfologia. Porém, essa morfologia foi encontrada em uma micrografia eletrônica de varredura obtida para outra amostra, conforme Figura 27. Apesar da diferença encontrada, esse resultado não deve estar associado a diferenças químicas ou microestruturais, pode ser explicada apenas considerando que a revelação química dessa morfologia é dependente da orientação de crescimento da fase ou do tempo de ataque químico. Diferenças de composição não foram observadas pelas respectivas micrografias obtidas com detector de elétrons retroespalhados apresentadas na Figura 26-b e na Figura 26-d. A composição média obtida a

partir de pontos nas regiões identificadas nas micrografias (b) e (d) da Figura 26 apresenta-se na Tabela 9.

Figura 26 - Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para a liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$, submetida a têmpera a partir de: (a)-(b) 775 K e (c) (d) 900 K, utilizando (a)-(c) detector de elétrons secundários e (b)-(d) detector de elétrons retroespalhados.

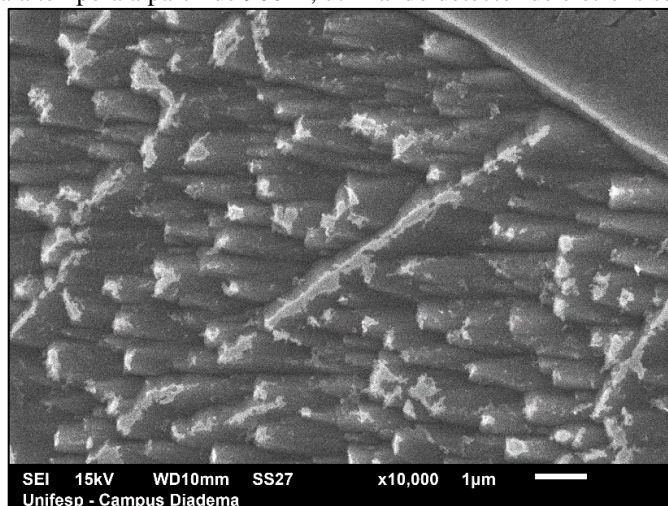


Fonte: (Próprio autor).

Comparando os resultados de EDX obtidos para amostras tratadas a 775 K e 900 K (Tabela 9) em relação às amostras submetidas a têmpera a partir de 675 K (veja Tabela 8), não foram verificadas variações significativas na região 1, o que indica que essa região pode estar relacionada com a fase α -(Cu). Por outro lado, na região 2 são observadas variações de composição, principalmente nos teores de Mn e de Al. Além disso, a dispersão dos dados encontrados para ligas tratadas a 775 K e 900 K é inferior   observada para a liga tratada a 675 K. Esse comportamento pode estar associado com a presença de um menor número de fases em relação   condição anterior, o que indica que a região passou por uma transformação de fases. Outra característica importante é verificada na composição da região 2 da amostra submetida a têmpera a partir de 900 K, onde a razão estequiométrica é de 3 átomos de Cu para 1 átomo de Al/Mn. Esse resultado indica que a região 2 pode estar associada com a solução

sólida ordenada de estequiometria Cu_3Al , conhecida como fase β e presente em diferentes ordenamentos. Por estar presente em um sistema quaternário, a fase β descrita originalmente no sistema binário como Cu_3Al , apresenta átomos de Mn dissolvidos na fase.

Figura 27 - Micrografia eletrônica de varredura obtida para amostra MBE004 da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$ submetida a têmpera a partir de 900 K, utilizando detector de elétrons secundários.



Fonte: (Próprio autor).

Tabela 9. Composição obtida para as regiões indicadas na Figura 26-b e Figura 26-d em função da temperatura de têmpera.

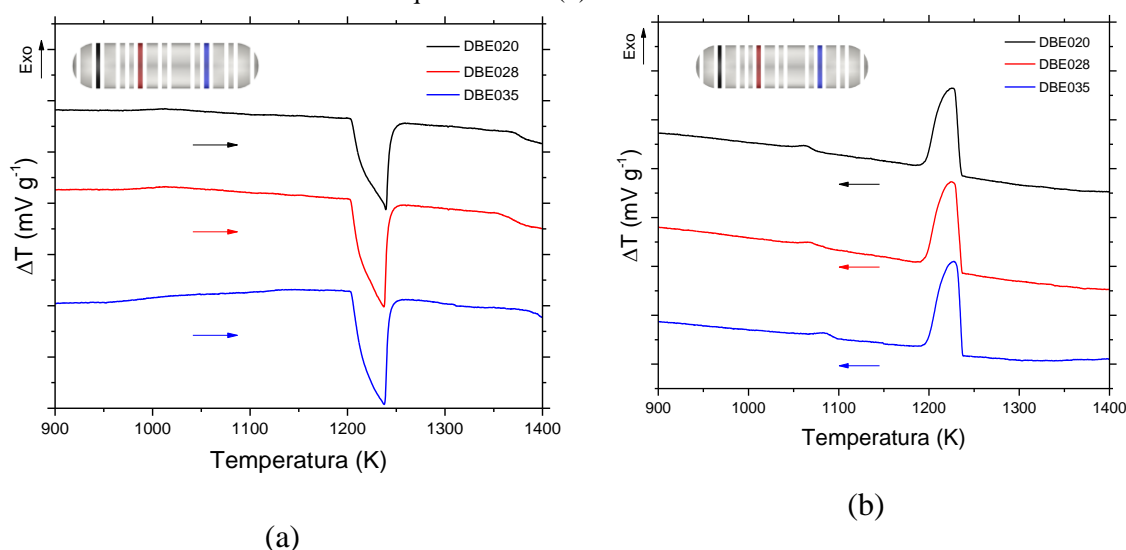
Temperaturas de têmpera (K)	Regiões	Be (%at.)	Al (%at.)	Mn (%at.)	Cu (%at.)
775	1	-	$11,84 \pm 0,81$	$9,87 \pm 0,23$	$78,28 \pm 0,73$
(Figura 26-b)	2	-	$15,39 \pm 1,83$	$11,87 \pm 0,38$	$72,75 \pm 1,58$
900	1	-	$11,06 \pm 0,41$	$9,96 \pm 0,26$	$78,98 \pm 0,33$
(Figura 26-d)	2	-	$14,39 \pm 1,22$	$11,25 \pm 0,39$	$74,36 \pm 1,25$

Fonte: (Próprio autor).

Entre os dados obtidos para amostras submetidas a têmpera a partir de 775 K e 900 K, a diferença mais evidente está atrelada ao aumento no teor de Cu e a redução na dispersão dos teores de Al encontrados nessa região, justamente pelo consumo de fase α na transição indicada pelo evento E₅ e por esta tratar-se de uma reação de adição, com redução no número de espécies com diferença de composição. Todo comportamento descrito durante a caracterização dos eventos E₄ e E₅ corrobora para a hipótese de que estes eventos estejam associados às transições: $\alpha + \text{T}_3 + \beta_{\text{Mn}} + \beta_1(\text{D0}_3) \rightarrow \beta(\text{B2}) + \alpha + \beta_{\text{Mn}}$ e $\beta(\text{B2}) + \alpha + \beta_{\text{Mn}} \rightarrow \beta(\text{A2}) + \alpha$, reportadas na literatura para outras composições do sistema Cu-Al-Mn (Bouchard e Thomas, 1976; Obradó *et al.*, 1998).

A sequência de transformações de fases que ocorrem acima de 900 K, assim como a fusão e solidificação discutida na Seção 4.2 (veja pág. 22) não pode ser avaliada por DSC, devido às limitações da técnica. No entanto, estas transições podem ser avaliadas com auxílio de curvas DTA. A Figura 28 apresenta as curvas DTA obtidas entre 900 K e 1400 K para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$ após tratamento de recozimento durante o aquecimento (Figura 28-a) e durante o resfriamento (Figura 28-b). Como já discutido na Seção 4.2, o evento encontrado durante o aquecimento refere-se à fusão e o evento exotérmico encontrado no resfriamento refere-se à solidificação da liga. O pico encontrado durante o aquecimento é assimétrico e pode estar associado à sobreposição de dois eventos. Durante a discussão realizada na Seção 4.2 para as curvas de DTA, foi elaborada a hipótese de que a solidificação acontecia em duas etapas, iniciando pela fusão de uma fase S_1 , ou seja, $S_1 + S_2 \rightarrow S_2 + L$, seguida pela fusão de uma fase S_2 pela transição $S_2 + L \rightarrow L$. A caracterização da liga submetida a têmpera a partir de 1073 K, próxima da temperatura de início da fusão foi realizada com objetivo de discutir estas hipóteses.

Figura 28 - Curvas DTA obtidas entre 900 e 1400 K para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$ durante o (a) aquecimento e (b) resfriamento.

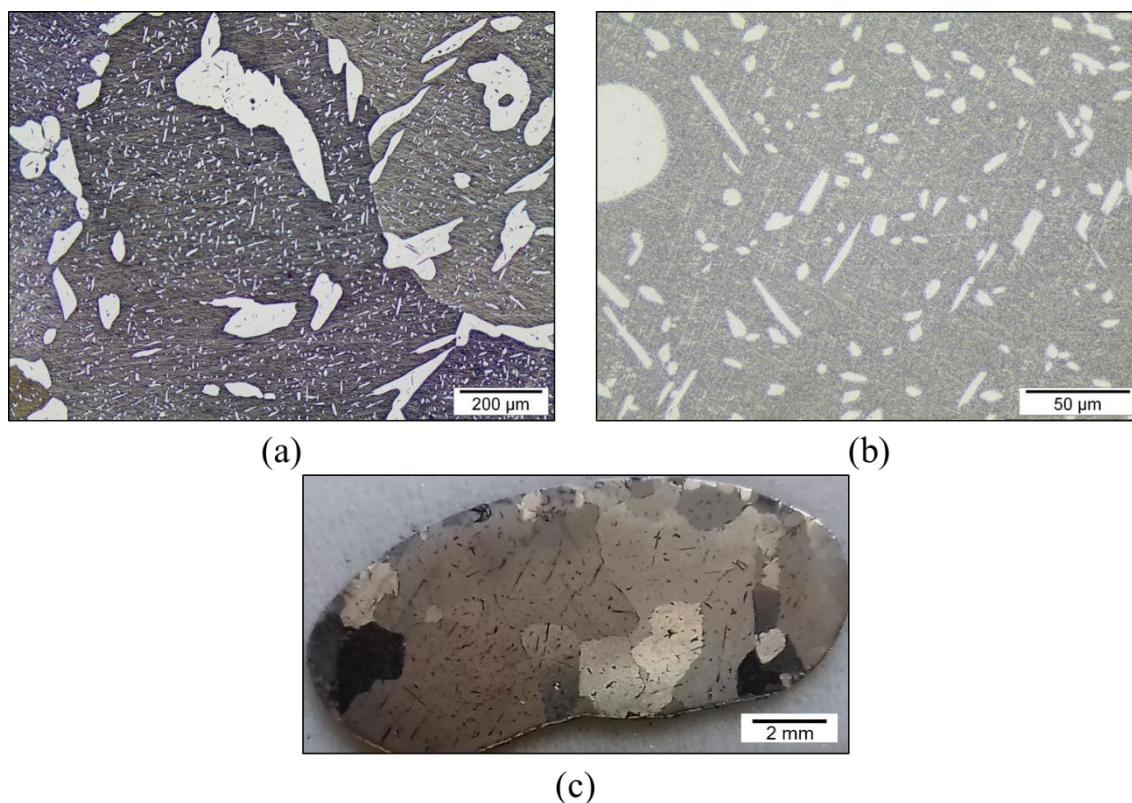


Fonte: (Próprio autor).

Na Figura 29 são apresentadas as micrografias ópticas e uma macrografia para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$. Entre a caracterização de amostras submetidas a têmpera a partir de 900 K e 1073 K não existem eventos térmicos que justifiquem alterações microestruturais (veja Figura 28). A Figura 29-a indica que ocorreu um aumento na fração molar da fase presente na região intergranular. Esse comportamento é característico do aumento de temperatura em um campo bifásico no diagrama de fases. Nota-se que na região intergranular existem pequenos

grãos de fase α -(Cu), conforme Figura 29-b. Esses grãos são remanescentes do consumo de fase α -(Cu) para formação da fase β (A2). Os grãos de fase β são grandes o suficiente para serem observados a olho nu, conforme Figura 29-c. Essa característica pode revelar-se interessante em função da possibilidade de ocorrência do fenômeno conhecido como crescimento anormal de grão, em função do tratamento térmico. O crescimento anormal de grão por tratamento térmico já foi relatado na literatura (Omori *et al.*, 2013) e, uma possibilidade como continuação desse trabalho está na avaliação do efeito de elementos de liga sobre o crescimento anormal de grão, ou ainda, sobre a energia de contorno.

Figura 29 - (a)-(b) Micrografias ópticas e (c) macrografia obtidas para a liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$ submetida a têmpera a partir de 1073 K.

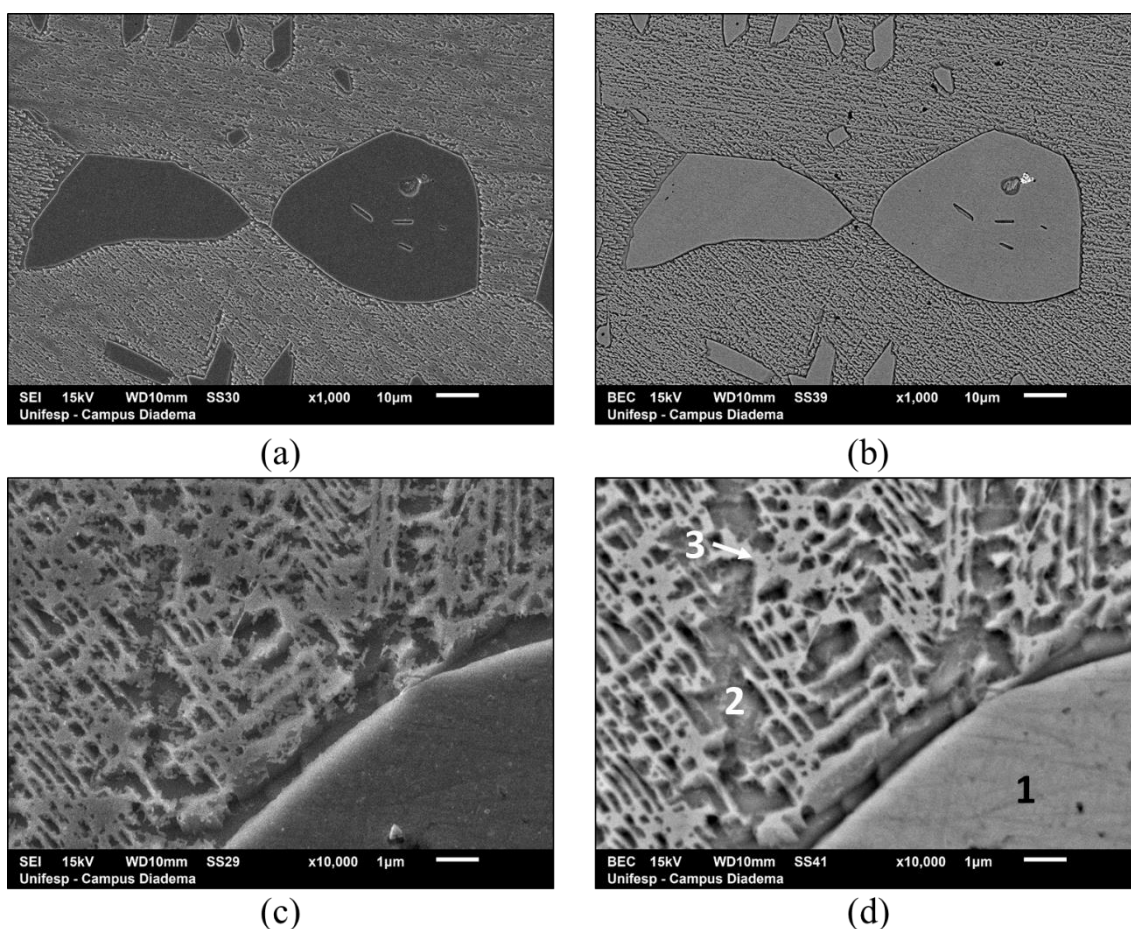


Fonte: (Próprio autor).

Considerando a hipótese levantada e, sabendo que próximo à fusão a fração molar de fase α -(Cu) será minoritária em relação à fase β (Cu_3Al), uma hipótese aprimorada para a fusão desse material pode ser dada pelas seguintes transições durante o aquecimento: α -(Cu) + β (Cu_3Al) \rightarrow β (Cu_3Al) + L, seguida pela fusão da fase β (Cu_3Al) pela transição β (Cu_3Al) + L \rightarrow L. Considerou-se nesta hipótese que a fase líquida é miscível, pois a morfologia das fases apresentadas na Figura 29 não indica má molhabilidade ou grandes diferenças de composição entre as fases observadas.

A Figura 30 apresenta micrografias eletrônicas obtidas para amostras submetidas a têmpera a partir de 1073 K utilizando-se detectores de elétrons secundários e retroespalhados. Assim como nas micrografias ópticas, duas regiões podem ser observadas na Figura 30-a e na Figura 30-b. Por outro lado, em aumentos maiores, nas região entre grãos de fase α pode ser observada uma diferença de morfologia na Figura 30-c e de composição na Figura 30-d, as regiões identificadas de 1 a 3 foram analisadas por EDX e os resultados são apresentados na Tabela 10.

Figura 30 - Micrografias eletrônicas obtidas para a liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$, submetida a têmpera a partir de 1073 K com aumento a (a) (b) 1 000 X e (c) (d) 10 000 X, utilizando (a) (c) detector de elétrons secundários e (b) (d) detector de elétrons retroespalhados.



Fonte: (Próprio autor).

A região identificada por 1 e atribuída à fase α -(Cu) apresentou aumento no teor de Cu e redução no teor de Al, isso pode indicar que Al está difundindo do grão para a região de fase β . A região 3 apresenta estequiometria próxima à da solução sólida presente na fase β (75%at. de Cu), mas a região 2 apresenta um aumento no teor de Cu. Essa diferença de composição na região que anteriormente foi atribuída à fase β (Cu_3Al) pode estar relacionada a

uma região de transição no equilíbrio entre as fases α e β . A presença do Be, *a priori*, não provoca grandes alterações nas fases presentes, porém um aumento na fração e no tamanho dos grãos de fase β é notável.

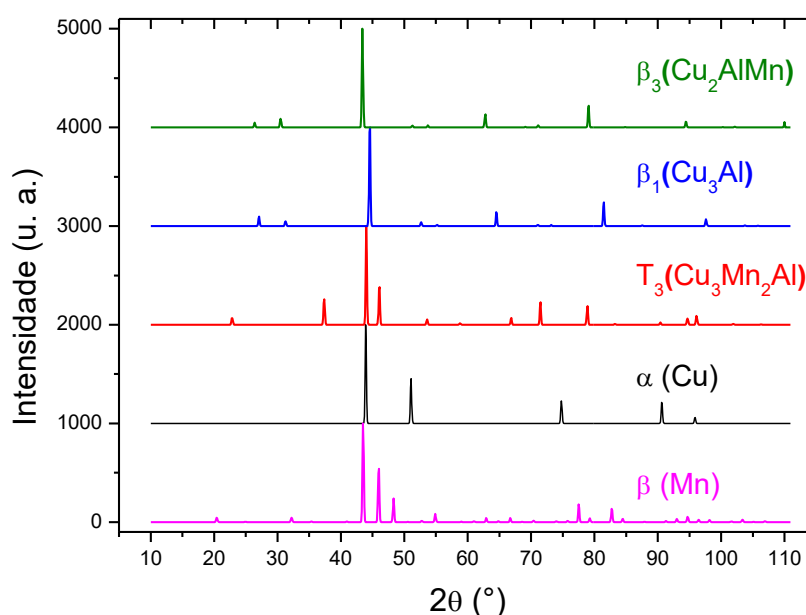
Tabela 10. Composição relativa obtida para as regiões indicadas na Figura 30-d.

Região	Be (%at.)	Al (%at.)	Mn (%at.)	Cu (%at.)
1	-	$10,29 \pm 0,23$	$9,64 \pm 0,21$	$80,07 \pm 0,25$
2	-	$11,01 \pm 0,93$	$10,99 \pm 0,29$	$78,01 \pm 0,77$
3	-	$13,44 \pm 0,97$	$10,52 \pm 0,38$	$76,04 \pm 0,64$

Fonte: (Próprio autor).

De acordo com os dados levantados nesta seção, a liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$ sofre cinco transformações no estado sólido e sua fusão ocorre em duas etapas. A primeira transformação no estado sólido é a ocorrência da transição espinodal ($\beta_1(\text{D0}_3) + \beta_3(\text{L2}_1) \rightarrow \beta_1(\text{D0}_3)$), seguida pela transição magnética da fase $\beta_3(\text{L2}_1)$ remanescente. Acima de 700 K, a liga sofre transições de desordenamento da fase $\beta_1(\text{D0}_3)$ e consumo de soluções sólidas secundárias (T_3 e β_{Mn}). A primeira transição acima de 700 K é descrita por $\alpha + T_3 + \beta_{\text{Mn}} + \beta_1(\text{D0}_3) \rightarrow \beta(\text{B2}) + \alpha + \beta_{\text{Mn}}$ e a segunda transição por $\beta(\text{B2}) + \alpha + \beta_{\text{Mn}} \rightarrow \beta(\text{A2}) + \alpha$. A liga passa por dois eventos de fusão, o primeiro associado à fusão da fase $\alpha(\text{Cu})$ e o segundo referente à fusão da fase $\beta(\text{Cu}_3\text{Al})$. A confirmação destas hipóteses dar-se-á pela comparação dos padrões da Figura 31 com os difratogramas da Figura 32.

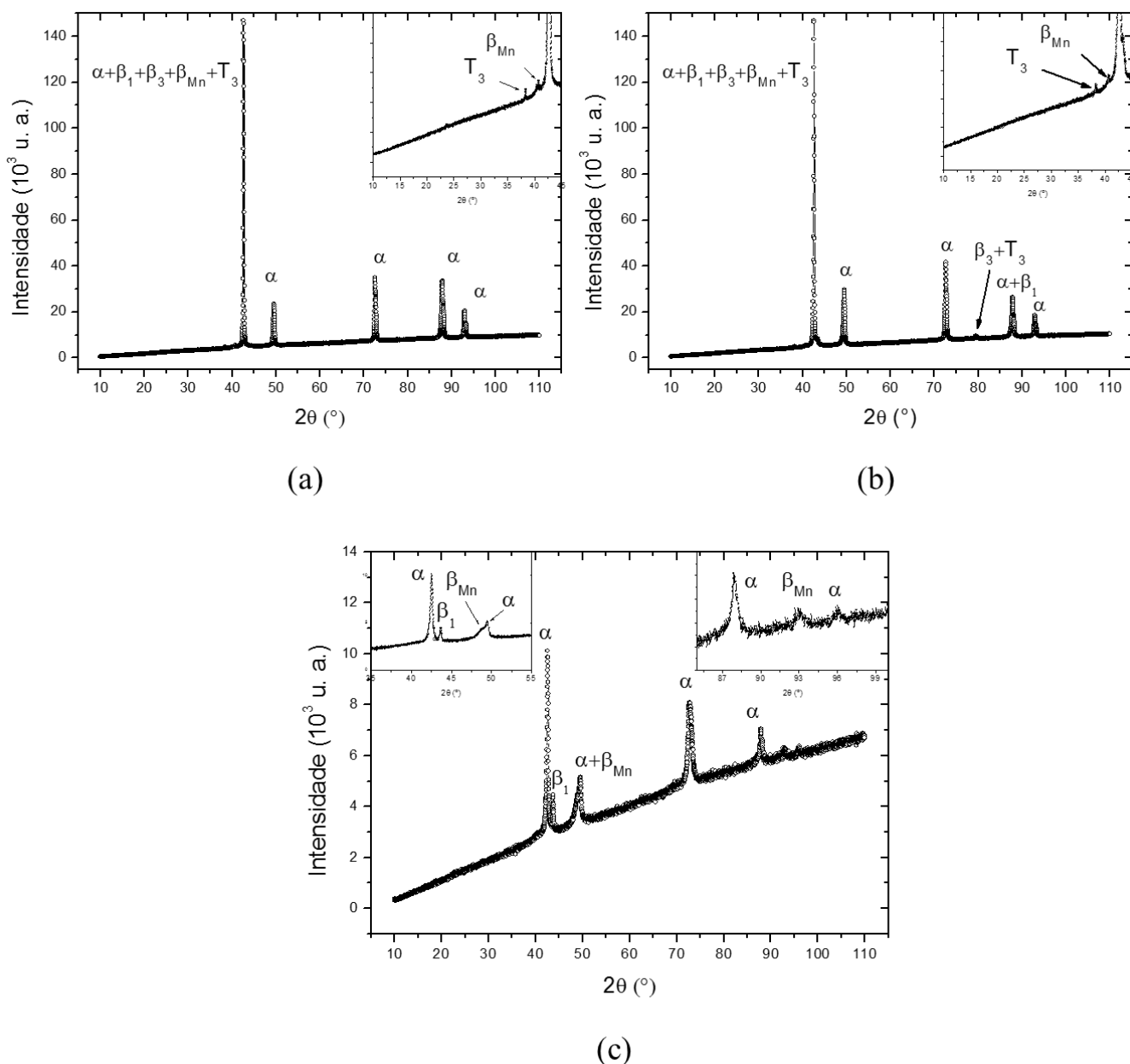
Figura 31 – Padrões de difração para soluções ordenadas e compostos intermetálicos encontrados em ligas do sistema Cu-Al-Mn.



Fonte: (Próprio autor).

Para confirmação destas hipóteses, os padrões de difração das fases envolvidas foram obtidos da base de dados ICSD (“ICSD - Inorganic Crystal Structure Database”, 2019). A Figura 31 apresenta os padrões de difração de raios X das fases: $\beta_3(\text{Cu}_2\text{AlMn})$ de grupo espacial $Fm-3m$ (ICSD 159135), $\beta_1(\text{Cu}_3\text{Al})$ de grupo espacial $Fm-3m$ (ICSD 150823), $T_3(\text{Cu}_3\text{Mn}_2\text{Al})$ de grupo espacial $Fd-3mS$ (ICSD 150672), $\alpha(\text{Cu})$ de grupo espacial $Fm-3m$ (ICSD 53247) e $\beta_{\text{Mn}}(\text{Mn})$ de grupo espacial $P4_332$ (ICSD 163412).

Figura 32 - Difratomogramas obtidos a partir de amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$ tratadas por (a) recozimento e posteriormente submetidas a têmpera a partir de (b) 675 K e (c) 1073 K.



Fonte: (Próprio autor).

Note que as fases $\beta(\text{A2})$ e $\beta(\text{B2})$ não foram listadas, isso devido à inexistência de padrões de difrac o para estas estruturas na base de dados. Considerando que as caracteriza es

deste trabalho foram realizadas por métodos indiretos, a presença das fases $\beta(A2)$ e $\beta(B2)$ será constatada por seus produtos de ordenamento durante o resfriamento rápido (β_1 e β'). Os difratogramas presentes na Figura 32 foram comparados com os padrões apresentados para confirmação das transformações de fases. O padrão de difração da Figura 32-a revela uma das primeiras dificuldades na interpretação de dados desta natureza em materiais massivos, como é o caso. Note que em uma primeira avaliação, os picos mais definidos referem-se apenas à fase α -(Cu). Isso ocorre, pois como constatado na discussão das micrografias ópticas e eletrônicas desta seção, a fase α -(Cu) é a fase majoritária. Estando as demais fases em fração minoritária, a indexação de seus picos é dada principalmente pelos picos de maior intensidade no padrão de difração. Em todo caso, note pela Figura 31 que os picos destas fases costumam situar-se no mesmo intervalo 2θ , o que aumenta a dificuldade na atribuição dos picos. No entanto, as caracterizações discutidas até aqui foram suficientes para fundamentar as atribuições apresentadas na Figura 32.

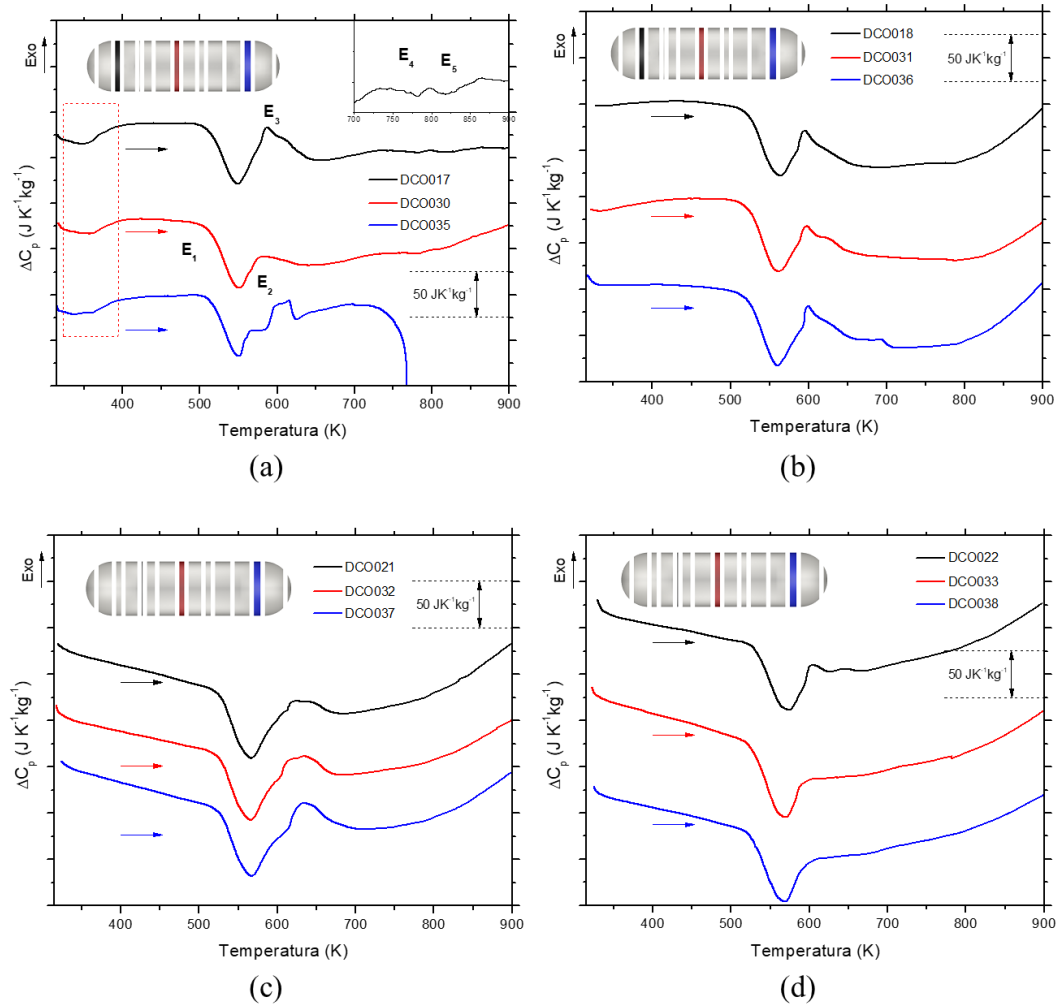
Assim como previsto, na Figura 32-a foram encontradas as fases originárias do sistema CuAlMn. Após a transição espinodal e da transição magnética, não eram esperadas variações significativas no padrão de difração. Esta observação se confirma pelo padrão de difração da Figura 32-b, pertencente à amostra tratada por têmpera a partir de 675 K. Considerando as transições acima de 700 K, no difratograma da amostra tratada por têmpera a partir de 1073 K eram esperadas apenas as fases α e β_1 (a fase β' não foi considerada, pois não foi observada a microestrutura característica desta fase). Porém, pelo difratograma da Figura 32-c, nota-se a presença de picos que podem ser associados à fase β_{Mn} . A presença dessa fase, apesar de não esperada, é justificável. A fase β_{Mn} é uma das últimas fases a ser consumida nos eventos de alta temperatura, como a amostra tratada encontra-se em uma condição metaestável, a presença da fase β_{Mn} pode ser oriunda de um primeiro estágio de decomposição das fases metaestáveis. Diante destas evidências, as hipóteses apresentadas nesta seção podem ser aceitas até que novas evidências experimentais sugiram modificações na sequência de transições de fases proposta.

4.3.2 Transformações de fases da liga $Cu_{72,9}Al_{15,0}Mn_{10,5}Co_{1,6}$

A Figura 33 apresenta curvas DSC obtidas para amostras recozidas da liga $Cu_{72,9}Al_{15,0}Mn_{10,5}Co_{1,6}$ em razões de aquecimento iguais a 5 K min^{-1} (Figura 33-a), 10 K min^{-1} (Figura 33-b), 15 K min^{-1} (Figura 33-c) e 20 K min^{-1} (Figura 33-d). A curva DSC obtida para a amostra DCO035 (Figura 33-a) aparenta ter influência de erro instrumental e não foi considerada para formulação da sequência de transformações de fases. Os mesmos eventos observados para a liga $Cu_{72,9}Al_{15,0}Mn_{10,5}Be_{1,6}$ (Figura 18) foram também detectados nas curvas

da Figura 33, com variações na intensidade dos picos, principalmente para os eventos E_4 e E_5 que só podem ser observados na menor razão de aquecimento, em detalhe da Figura 33-a. Desse modo, a caracterização dos eventos térmicos foi realizada em amostras recozidas, submetidas a têmpera a partir de 675 K, 800 K e 900 K. A presença do Co inibe fortemente as transições referentes aos eventos E_4 e E_5 . Isso pode ser causado por mudanças nos parâmetros cinéticos das transições, ou ainda, alterações no equilíbrio das fases presentes na liga. As transições relacionadas aos eventos endotérmicos E_1 e E_2 (veja Figura 33) ocorrem no mesmo intervalo verificado para as transições atribuídas à transição espínodal e à transição magnética associada à fase $\beta_3(\text{Cu}_2\text{AlMn})$, conforme já discutido para os resultados da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$. As transições mencionadas não promovem alterações na microestrutura do material, mas devem alterar a magnetização observada para amostras dessa liga como no caso anterior.

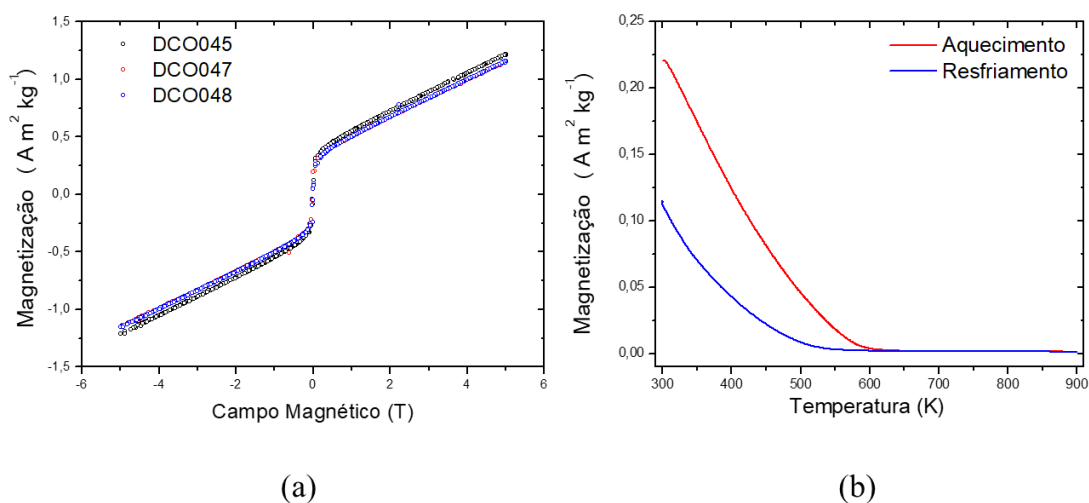
Figura 33 - Curvas DSC obtidas entre 300 e 900 K para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Co}_{1,6}$ com razões de aquecimento iguais a: (a) 5 K min^{-1} , (b) 10 K min^{-1} , (c) 15 K min^{-1} e (d) 20 K min^{-1} .



Fonte: (Próprio autor).

A Figura 34 apresenta as curvas de magnetização em função do campo e da temperatura obtidas para amostras recozidas da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Co}_{1,6}$. O comportamento observado na Figura 34-a é coerente com o comportamento esperado para um material ferromagnético. Pela Figura 34-b, é possível observar que no intervalo de ocorrência dos eventos E_1 e E_2 (500 K a 600 K) há uma redução na magnetização do material, mas a ocorrência desta alteração é observada desde o início da análise. Uma das possibilidades para este comportamento pode estar associada à presença do Co. Considerando que a presença do Co pode levar à formação de um composto intermetálico com Al, estando a fase $\beta_3(\text{L}_{21})$ em equilíbrio com este composto, o aumento na temperatura pode perturbar este equilíbrio, favorecendo a formação do composto intermetálico e consequentemente reduzindo a magnetização sem a ocorrência de eventos nas curvas DSC. Tratando-se de um sistema complexo como este, a fase $\beta_3(\text{Cu}_2\text{AlMn})$ pode estar em equilíbrio não só com o composto intermetálico, mas também com outras fases presentes. Além disso, a existência de uma segunda transição de fase também é possível. Na Figura 33-a, o trecho em destaque indica uma mudança na linha de base e pode estar relacionado com uma transição de segunda ordem, que pode justificar o comportamento observado na curva de magnetização, caso guarde relação com uma transição magnética. No entanto essa oscilação no sinal não foi reproduzível nas demais razões de aquecimento, o que enfraquece a hipótese de uma nova transição. Vale destacar que esse comportamento não foi observado na liga ternária e na liga com adição de Be, o que indica que essa alteração é consequência da adição de Co.

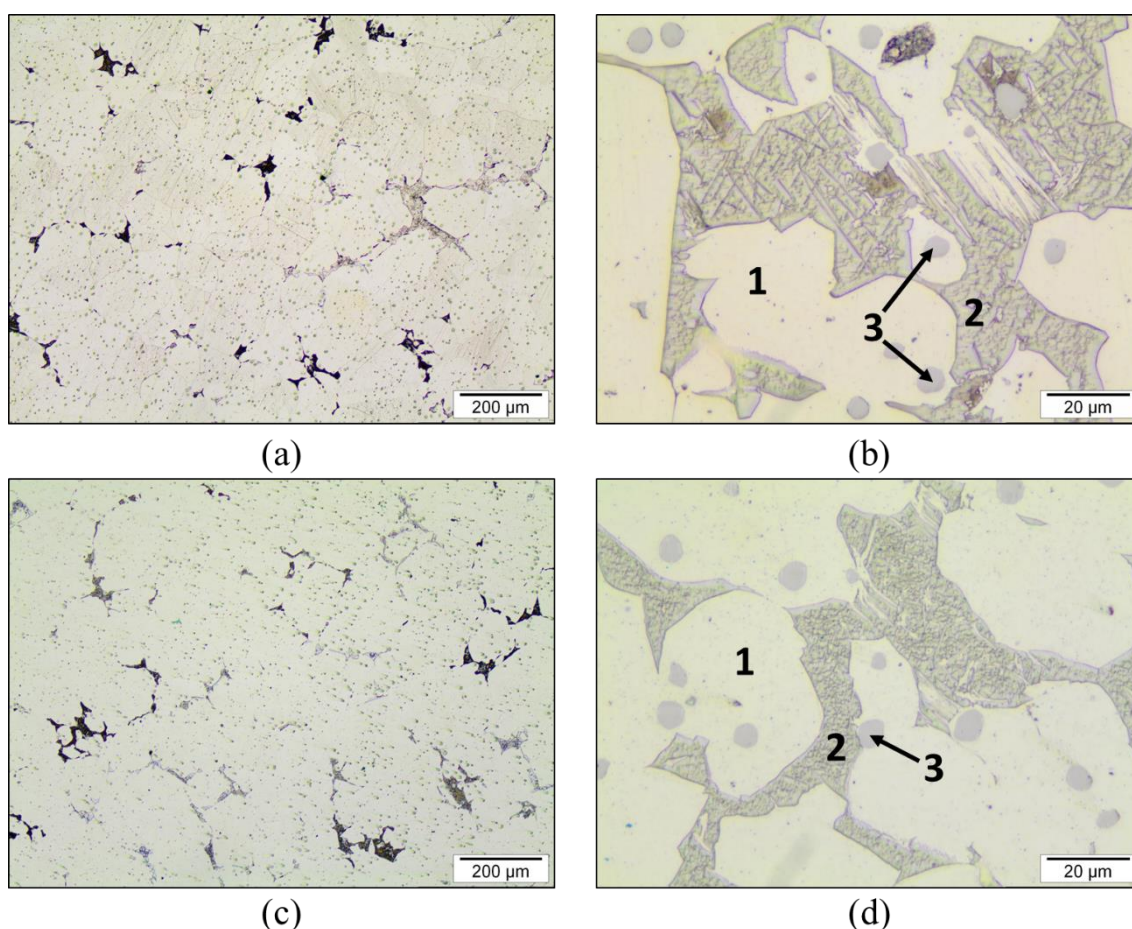
Figura 34 - Curvas de magnetização obtidas para amostras recozidas da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Co}_{1,6}$ (a) em função do campo a 300 K e (b) em função da temperatura a $2,0 \cdot 10^{-2}$ T na razão de aquecimento de 10 K min^{-1} .



Fonte: (Próprio autor).

A Figura 35 apresenta micrografias ópticas obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Co}_{1,6}$ recozidas e posteriormente submetidas a têmpera a partir de 675 K. As micrografias obtidas para amostras recozidas na Figura 35-a revelam a presença de uma fase majoritária identificada por 1 na Figura 35-b, na presença de precipitados da fase identificada por 3 e uma região entre os grãos da fase 1, identificada por 2. Após o tratamento térmico de têmpera a partir de 675 K, não são observadas variações microestruturais que justifiquem o evento exotérmico E_3 , conforme Figura 35-c e Figura 35-d.

Figura 35 - Micrografias ópticas obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Co}_{1,6}$: (a)-(b) recozidas e (c)-(d) posteriormente submetidas a têmpera a partir de 675 K.

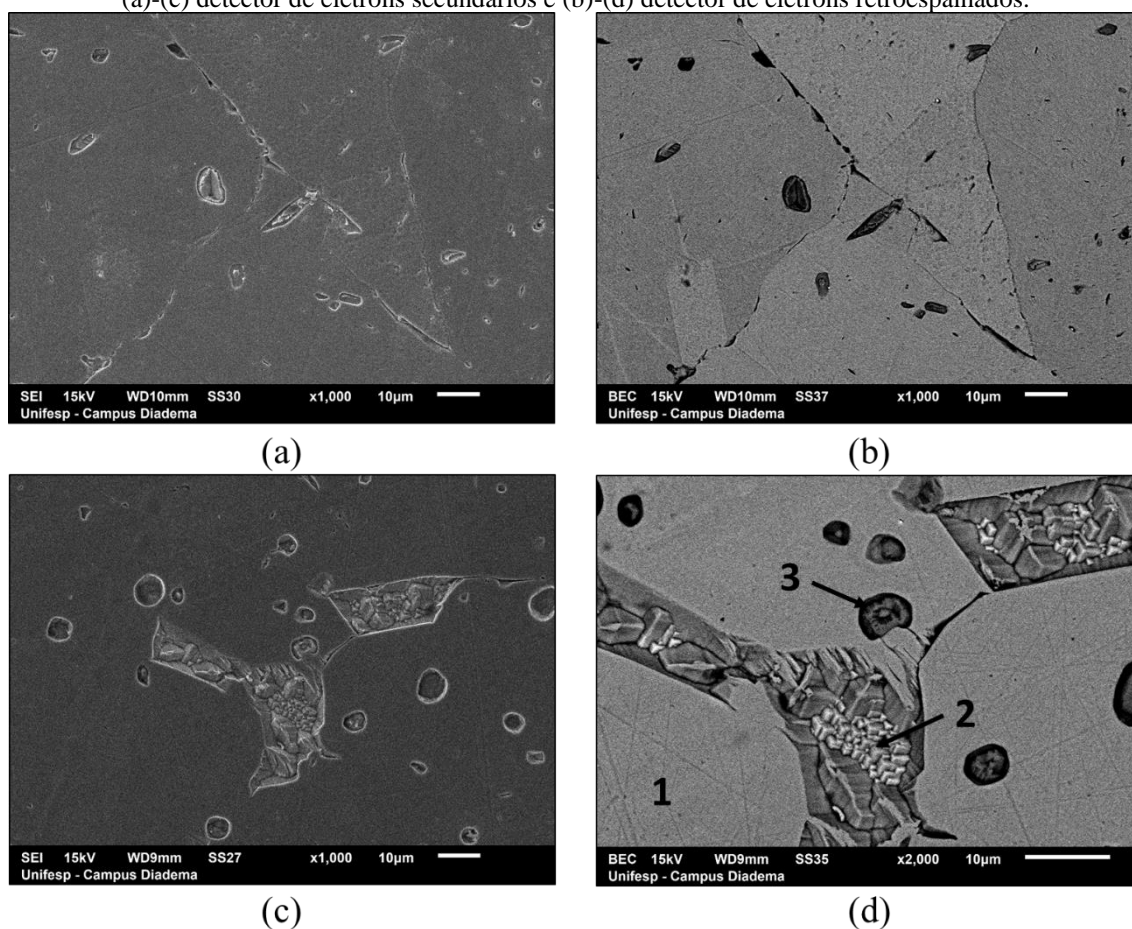


Fonte: (Próprio autor).

Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para amostra recozida da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Co}_{1,6}$ apresentam-se na Figura 36. Dentre as medidas analisadas, dois comportamentos foram observados, o primeiro apresentado nas micrografias (a) e (b) da Figura 36, com a presença de uma fase majoritária e precipitados de uma fase com morfologia bidimensional circular, provavelmente associados com precipitados esféricos. Porém, a região

intergranular é reduzida e não é possível observar uma fração representativa de fases crescendo nessas regiões. Por outro lado, nas micrografias (c) e (d) da Figura 36, é possível observar a presença das fases já citadas, mas com uma região intergranular mais representativa, permitindo a identificação de pelo menos uma fase. Portanto, foram identificadas ao menos três regiões nessa condição (1 a 3 na Figura 36-d). Essas regiões foram analisadas por EDX e os resultados são apresentados na Tabela 11.

Figura 36 - Micrografias eletrônicas obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Co}_{1,6}$ recozidas utilizando-se: (a)-(c) detector de elétrons secundários e (b)-(d) detector de elétrons retroespalhados.



Fonte: (Próprio autor).

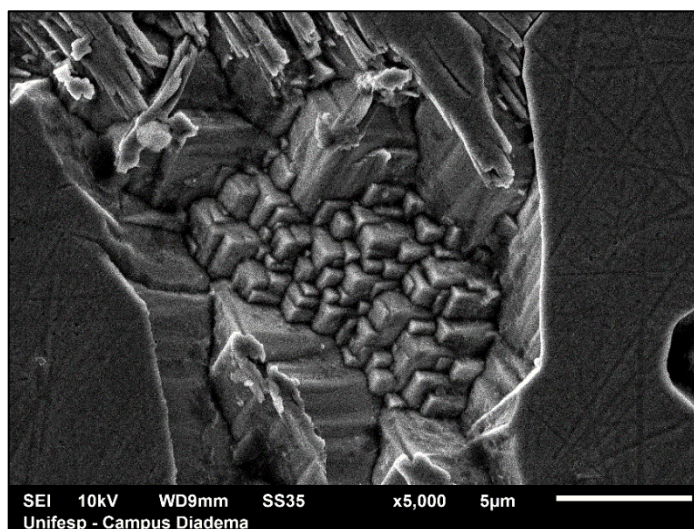
Tabela 11 - Composição obtida para as regiões indicadas na Figura 36-d.

Região	Al (%at.)	Mn (%at.)	Co (%at.)	Cu (%at.)
1	$11,54 \pm 0,38$	$10,92 \pm 0,2$	$0,86 \pm 0,22$	$76,68 \pm 0,41$
2	$18,30 \pm 2,49$	$13,67 \pm 1,62$	$1,25 \pm 0,19$	$66,78 \pm 2,88$
3	$37,75 \pm 3,00$	$6,01 \pm 0,42$	$51,74 \pm 2,77$	$4,51 \pm 1,28$

Fonte: (Próprio autor).

Os resultados de EDX, apresentados na Tabela 11, indicam que a região 1 é composta majoritariamente por Cu e pode estar associada à fase α - (Cu). A região 2 tem uma fração maior de Al e Mn em relação à região 1 e pode estar associada às fases β_3 (Cu₂AlMn), T₃-Cu₃Mn₂Al e β_1 (Cu₃Al), geralmente encontradas no sistema Cu-Al-Mn. Assim como na liga com adição de Be, a região 2 apresentou morfologia característica de fases do sistema cúbico, conforme Figura 37. Os precipitados identificados por 3 são compostos majoritariamente por Co e Al e provavelmente estão relacionados a um composto intermetálico. A formação desse composto diminui a fração de Al disponível para as demais fases, o que justifica as frações reduzidas da região 2, se comparada à liga com adição de Be. Além disso, as fases formadas na região 2 que apresentam Mn em sua composição (T₃ e β_3) devem corresponder à fração majoritária dessa região. Portanto, a adição de Co reduz significativamente a fração relativa da fase β_3 (Cu₂AlMn). Pode-se esperar que a magnetização de saturação da liga com adição de Co seja inferior àquela que será verificada para a liga com adição de Be. A quantificação das fases foi realizada a partir de espectros de EDX com perfil similar ao que está apresentado na Figura 38.

Figura 37 - Micrografia eletrônica obtida usando detector de elétrons secundários, com destaque para morfologia encontrada na região 2 (indicada na Figura 36-d).

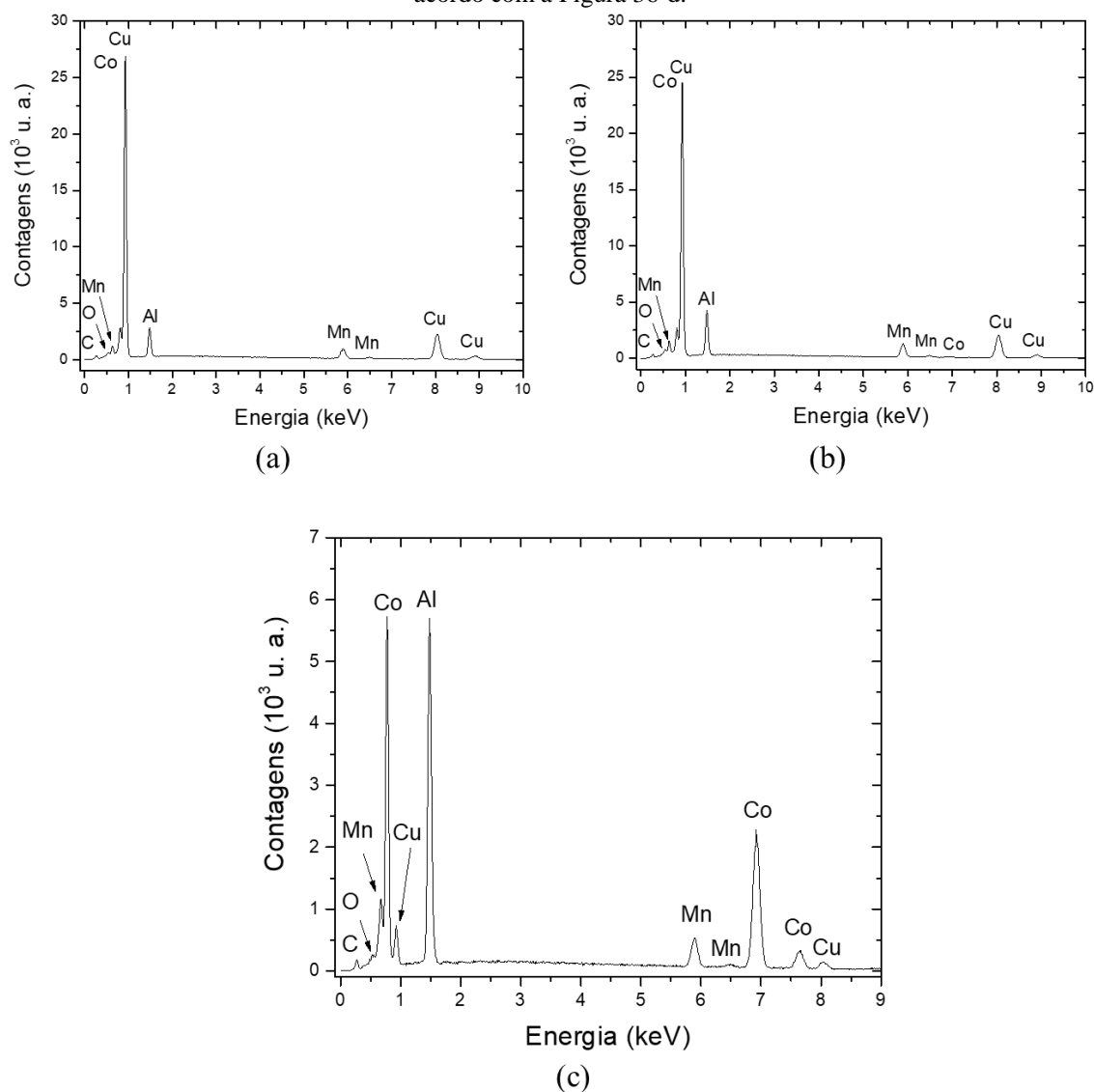


Fonte: (Próprio autor).

A Figura 39 apresenta as micrografias eletrônicas obtidas para amostras da liga Cu_{72,9}Al_{15,0}Mn_{10,5}Co_{1,6} submetidas a têmpera a partir de 675 K. As fases encontradas são as mesmas identificadas para as amostras recozidas. As regiões identificadas na Figura 39-b e observadas em detalhes nas micrografias (c) e (d) da Figura 39 foram avaliadas por EDX e os resultados são apresentados na Tabela 12. Os resultados apresentados pela Tabela 12, quando comparados com a Tabela 11, indicam que as regiões 1 e 3 não apresentaram variações

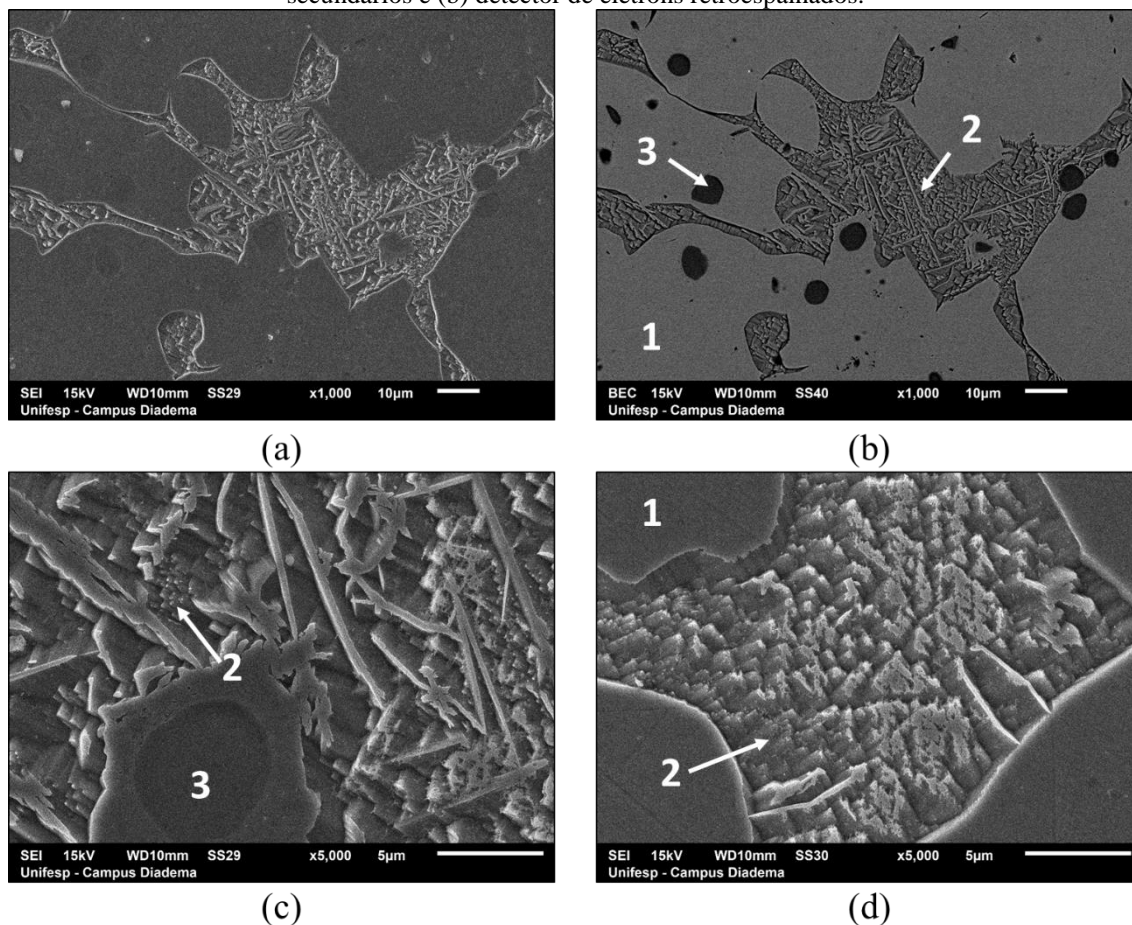
significativas de composição, porém na região 2 houve um aumento no teor de Cu e uma redução no teor de Mn. A redução no teor de Mn e o aumento no teor de Cu eram esperados nessa região, dada a possibilidade do evento E_1 estar associado à transição espinodal, na qual a fase $\beta_3(\text{Cu}_2\text{AlMn})$ é consumida para a formação da fase $\beta_1(\text{Cu}_3\text{Al})$ durante o aquecimento. Porém, a variação no teor de Mn foi abaixo do resultado relatado para a liga com adição de Be, esse comportamento indica que apesar de fases com Mn estarem presentes em maior quantidade na região 2, a fase β_3 (presente na transição espinodal) não está em quantidade suficiente para causar grandes variações na concentração de Mn na região 2 entre as amostras submetidas a têmpera a partir de 675 K e as amostras recozidas. Portanto, considerando as possíveis fases do sistema Cu-Al-Mn que podem estar presentes também com a adição de Co, a fase $\text{Cu}_3\text{Mn}_2\text{Al}$ deve ser majoritária na região 2.

Figura 38 - Espectro de EDX obtido em um dos pontos analisados nas regiões (a) 1, (b) 2 e (c) 3 definidas de acordo com a Figura 36-d.



Fonte: (Próprio autor).

Figura 39 - Micrografias eletrônicas obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Co}_{1,6}$ submetidas a têmpera a partir de 675 K com aumento de (a)-(b) 1 000 X e (c)-(d) 5 000 X, utilizando-se (a)-(c)-(d) detector de elétrons secundários e (b) detector de elétrons retroespalhados.



Fonte: (Próprio autor).

Tabela 12 - Composição relativa obtida para as regiões indicadas na Figura 39.

Região	Al (%at.)	Mn (%at.)	Co (%at.)	Cu (%at.)
1	$12,15 \pm 0,33$	$10,93 \pm 0,26$	$0,70 \pm 0,27$	$76,22 \pm 0,52$
2	$14,88 \pm 2,31$	$12,30 \pm 2,11$	$1,08 \pm 0,13$	$71,74 \pm 3,48$
3	$38,76 \pm 1,84$	$6,25 \pm 0,38$	$51,22 \pm 1,12$	$3,77 \pm 0,90$

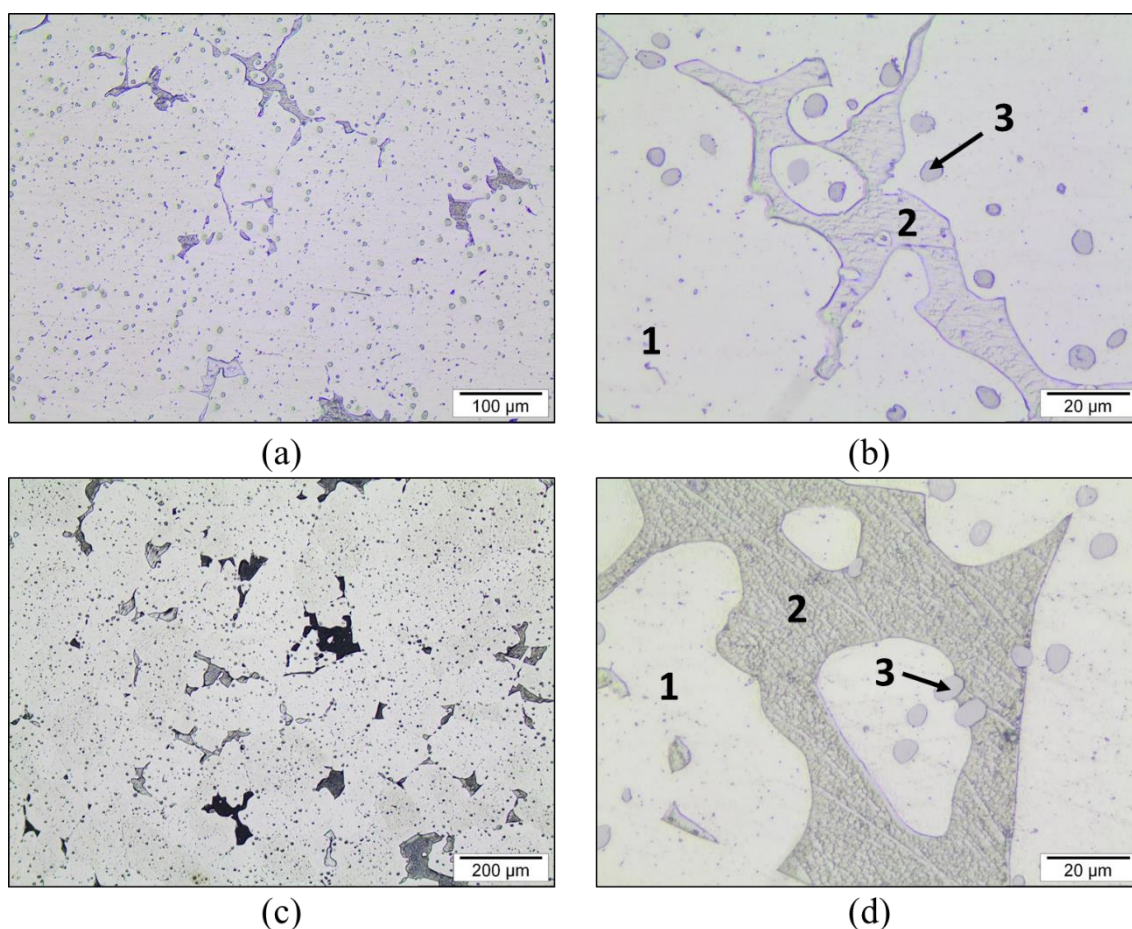
Fonte: (Próprio autor).

Os eventos E_4 e E_5 identificados na Figura 33-a são de pouca intensidade e não aparecem na maioria das curvas obtidas. Essas transições devem estar associadas às transições $\alpha + \text{T}_3\text{-Cu}_3\text{Mn}_2\text{Al} + \beta_{\text{Mn}} + \beta(\text{D0}_3) \rightarrow \beta(\text{B2}) + \alpha + \beta_{\text{Mn}}$ e $\beta(\text{B2}) + \alpha + \beta_{\text{Mn}} \rightarrow \beta(\text{A2}) + \alpha$, respectivamente. Considerando as fases envolvidas nestas transições, a baixa intensidade dos

eventos E₄ e E₅ é esperada. A presença de Co reduz a disponibilidade de Al pela formação do composto intermetálico identificado. Consequentemente, as fases T₃-Cu₃Mn₂Al, β_{Mn} e $\beta(D0_3)$ não representam uma fração significativa do sistema, o que reduz expressivamente as transições associadas aos eventos E₄ e E₅.

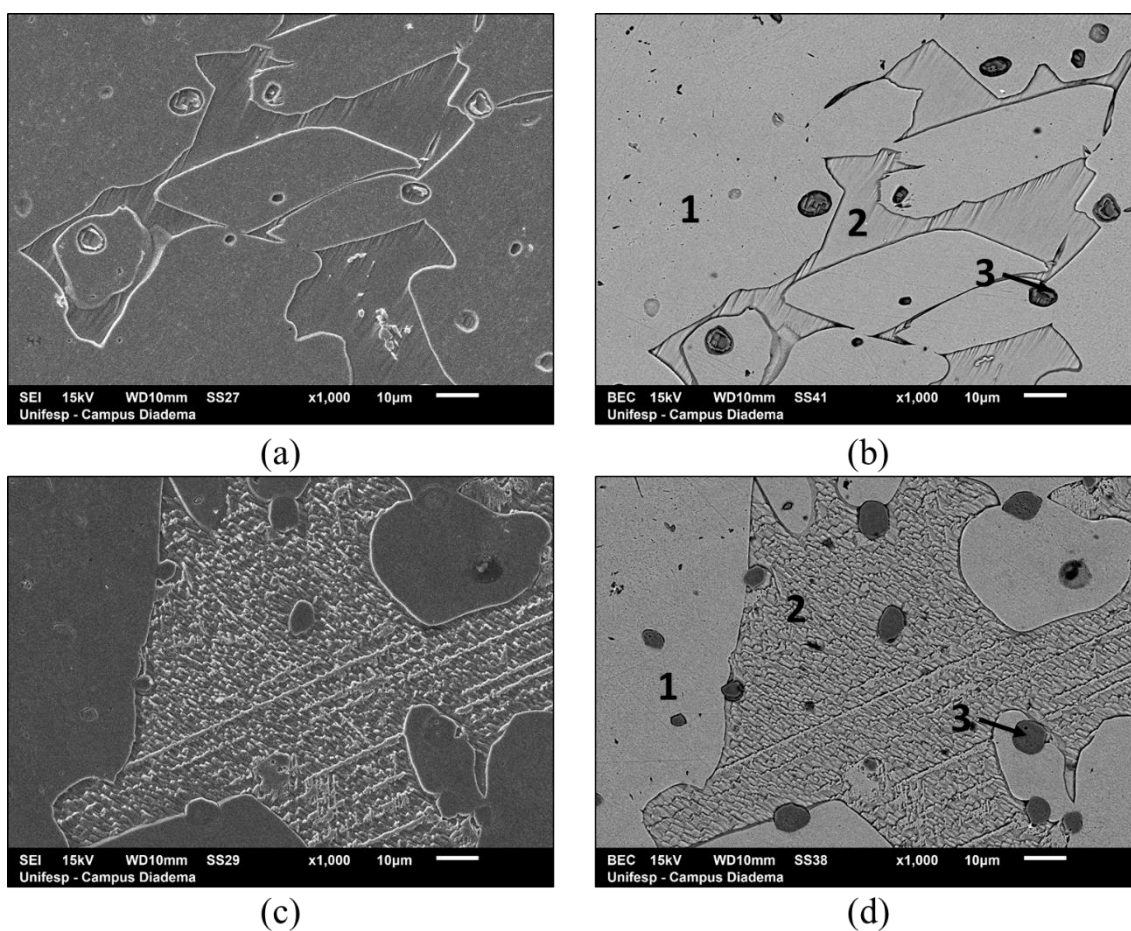
A partir da Figura 40 é possível observar o comportamento microestrutural a partir das micrografias ópticas obtidas de amostras da liga Cu_{72,9}Al_{15,0}Mn_{10,5}Co_{1,6} submetidas a têmpera a partir de 800 K (no fim da transição E₄ e início da transição E₅) e 900 K (após as duas transições). Considerando a intensidade quase nula dos eventos E₄ e E₅, poucas variações microestruturais já eram esperadas. A fração de fase α -(Cu), ainda majoritária após a têmpera a partir de 800 K (veja Figura 40-a), sofre uma redução pouco expressiva após a têmpera a partir de 900 K, conforme Figura 40-c. A Figura 40-b e a Figura 40-d mostram as regiões identificadas após os tratamentos a 800 K e 900 K, respectivamente.

Figura 40 - Micrografias ópticas obtidas para amostras da liga Cu_{72,9}Al_{15,0}Mn_{10,5}Co_{1,6} submetidas a têmpera a partir de (a) (b) 800 K e (c) (d) 900 K.



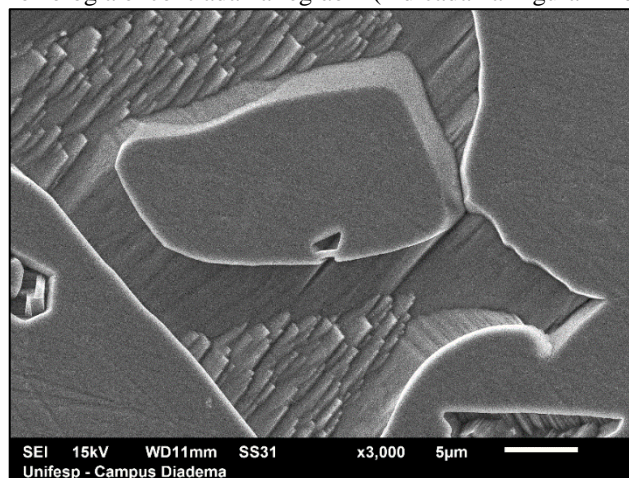
A Figura 41 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Co}_{1,6}$ submetidas a têmpera a partir de 800 K e 900 K. A morfologia encontrada é a mesma observada nas demais condições. Apenas variações morfológicas associadas com orientação de crescimento das fases e tempo de ataque químico foram encontradas. Dentre as variações encontradas, pode-se destacar uma tímida variação morfológica nos precipitados indicados por 3 na Figura 41-b e a morfologia já discutida para a região 2 conforme Figura 42.

Figura 41 - Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Co}_{1,6}$ submetidas a têmpera a partir de (a)-(b) 800 K e (c)-(d) 900 K, utilizando-se (a)-(c) detector de elétrons secundários e (b)-(d) detector de elétrons retroespalhados.



Fonte: (Próprio autor).

Figura 42 - Micrografia eletrônica de varredura utilizando-se detector de elétrons secundários, com destaque para morfologia encontrada na região 2 (indicada na Figura 41-b).



Fonte: (Próprio autor).

A composição química obtida por EDX das regiões identificadas na Figura 41-b e na Figura 41-d encontram-se na Tabela 13. Em comparação às amostras submetidas a têmpera a partir de 675 K (veja Tabela 12), a região 1 nas amostras tratadas a 800 K apresenta valores mais dispersos do teor de Cu e Al (aumento no desvio padrão). Além disso, os valores sugerem um aumento no teor de Cu e uma redução no teor de Al. A região 2, por outro lado, apresentou uma redução no teor de Cu e um aumento no teor de Al, com redução na dispersão dos valores encontrados. A variação no teor dos elementos e na dispersão dos dados é justificada pelas transições induzidas pelo tratamento térmico. Além disso, os valores analisados em conjunto sugerem a ocorrência de difusão do Al da região 1 para a região 2.

Tabela 13 - Composição relativa obtida para as regiões indicadas na Figura 41, conforme temperatura de têmpera.

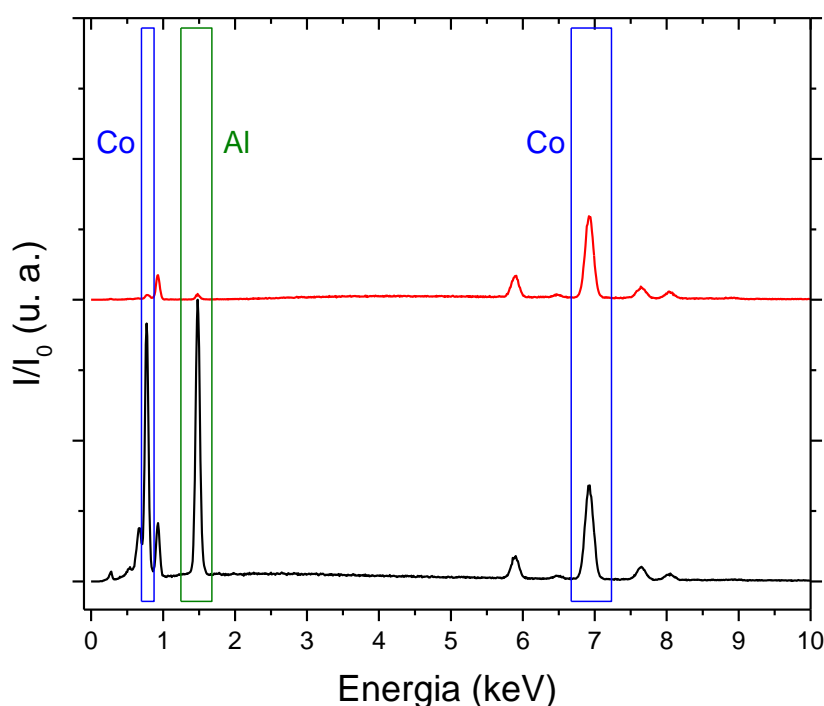
Temperatura de Têmpera (K)	Região	Al (%at.)	Mn (%at.)	Co (%at.)	Cu (%at.)
800 (Figura 41-b)	1	$10,69 \pm 1,46$	$10,98 \pm 0,22$	$0,89 \pm 0,27$	$77,44 \pm 1,46$
	2	$15,49 \pm 1,41$	$14,33 \pm 0,38$	$1,24 \pm 0,16$	$68,95 \pm 1,29$
	3	$30,35 \pm 16,02$	$7,16 \pm 1,98$	$56,89 \pm 11,02$	$5,60 \pm 3,18$
900 (Figura 41-d)	1	$11,54 \pm 0,28$	$10,79 \pm 0,25$	$0,9 \pm 0,36$	$76,77 \pm 0,49$
	2	$14,86 \pm 1,10$	$12,74 \pm 0,26$	$1,22 \pm 0,33$	$71,18 \pm 1,07$
	3	$39,47 \pm 0,81$	$6,17 \pm 0,23$	$50,39 \pm 2,29$	$3,97 \pm 1,44$

Fonte: (Próprio autor).

Os valores obtidos para a região 3 na Tabela 13 indicam variações consideráveis na dispersão dos dados. A dispersão dos dados se justifica pela obtenção de dois conjuntos de

resultados para esta mesma fase, ilustrados pelos espectros da Figura 43. O primeiro espectro (indicado em vermelho) indica maiores concentrações de Co e menores de Al em relação ao segundo espectro (indicado em preto). Nesse caso, a diferença encontrada pode ser fruto de variações estatísticas, instrumentais, pela participação no equilíbrio ou ainda uma perturbação sofrida em função da transição de fases. A última hipótese pode apresentar maior peso devido ao cenário encontrado após o tratamento a 900 K, onde os dados já se mostram com a dispersão encontrada anteriormente (veja Tabela 12). Entretanto, após o tratamento a 900 K, os valores obtidos para a região 2 indicam uma redução no teor de Mn e aumento do teor de Cu. Esse comportamento está possivelmente associado à difusão de Mn da região 2 para a região 1. Considerando os dados discutidos até aqui, é válida a hipótese de que as transições $\alpha\text{-(Cu)} + \text{T}_3\text{-Cu}_3\text{Mn}_2\text{Al} + \beta_{\text{Mn}} + \beta(\text{D0}_3) \rightarrow \beta(\text{B2}) + \alpha + \beta_{\text{Mn}}$ e $\beta(\text{B2}) + \alpha + \beta_{\text{Mn}} \rightarrow \beta(\text{A2}) + \alpha$ estejam relacionadas aos eventos E₄ e E₅.

Figura 43 - Espectros de EDX obtidos em dois pontos distintos para a fase identificada na região 3 da Figura 41-b.

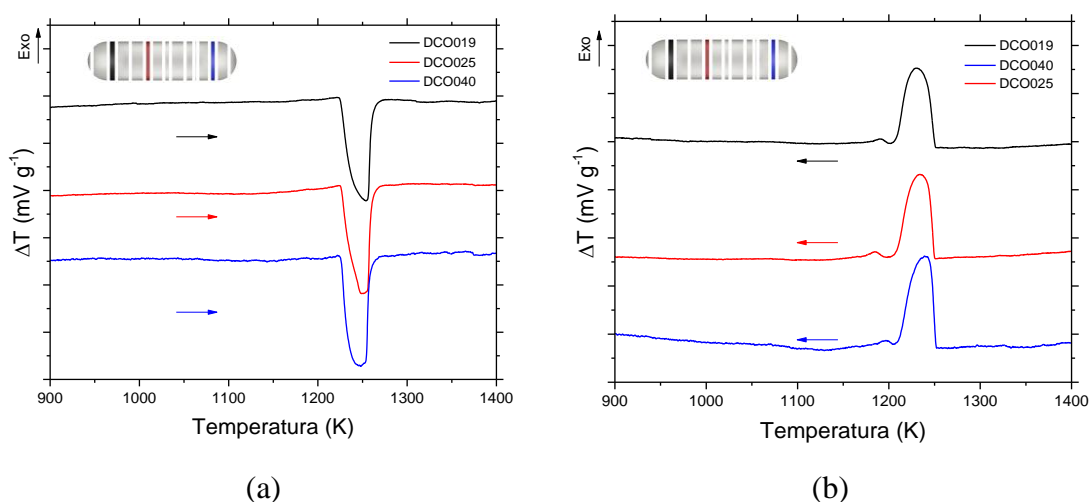


Fonte: (Próprio autor).

O comportamento térmico de amostras recozidas da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Co}_{1,6}$ pode ser estudado pelas curvas DTA apresentadas na Figura 44. Os eventos observados são coerentes com os resultados apresentados nas curvas DTA da Seção 4.2. Durante o aquecimento, um pico assimétrico e endotérmico referente à fusão das amostras foi verificado, o evento que confere reversibilidade à transição foi constatado no resfriamento e está associado à solidificação da liga. A razão de aquecimento/resfriamento utilizada não foi suficiente para obter a mesma

resolução obtida na curva DTA da Figura 15-a. Em todo caso, a hipótese levantada na Seção 4.2 permanece razoável e pode ser avaliada mediante discussão das micrografias obtidas próximo ao início de fusão.

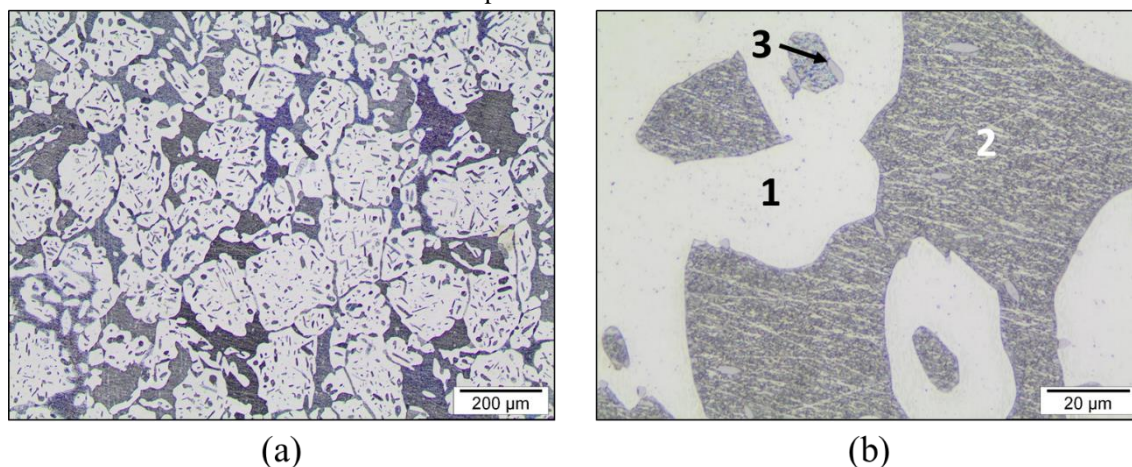
Figura 44 - Curvas DSC obtidas entre 900 e 1400 K para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Co}_{1,6}$ durante: (a) aquecimento e (b) resfriamento.



Fonte: (Próprio autor).

De acordo com a hipótese levantada anteriormente, a fusão da liga passa por três transições: $(S_1 + S_2 + S_3 \rightarrow S_2 + S_3 + L)$, $(S_2 + S_3 + L \rightarrow S_2 + L)$ e $(S_2 + L \rightarrow L)$. As micrografias ópticas de amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Co}_{1,6}$ submetidas a têmpera a partir de 1073 K (veja Figura 45) permitem avaliar quais fases são estáveis logo antes da fusão do material e, assim, identificar as fases S_1 , S_2 e S_3 presentes na hipótese. Em relação às amostras submetidas a têmpera a partir de 900 K (veja Figura 40-c), grandes modificações podem ser observadas na a microestrutura da liga apresentada Figura 45-a. No entanto, nota-se que as fases presentes são as mesmas da condição anterior mediante uma alteração no equilíbrio químico. Um ponto que reforça esta hipótese é a inexistência de transições de fases entre 900 K e 1073 K. Logo, as perturbações térmicas deslocaram o equilíbrio no sentido de formação da fase observada na região 2 (indicada na Figura 45-b). A região 2 na amostra tratada a 1073 K representa aproximadamente 34,9 % da liga nesta condição (quantificação realizada pelo software de imagens ImageJ®), porém até a fusão essa fração deve aumentar significativamente, devendo se igualar ou ultrapassar o percentual da fase identificada por 1, enquanto a fase identificada por 3 é minoritária.

Figura 45 - Micrografias ópticas obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Co}_{1,6}$ submetidas a têmpera a partir de 1073 K.

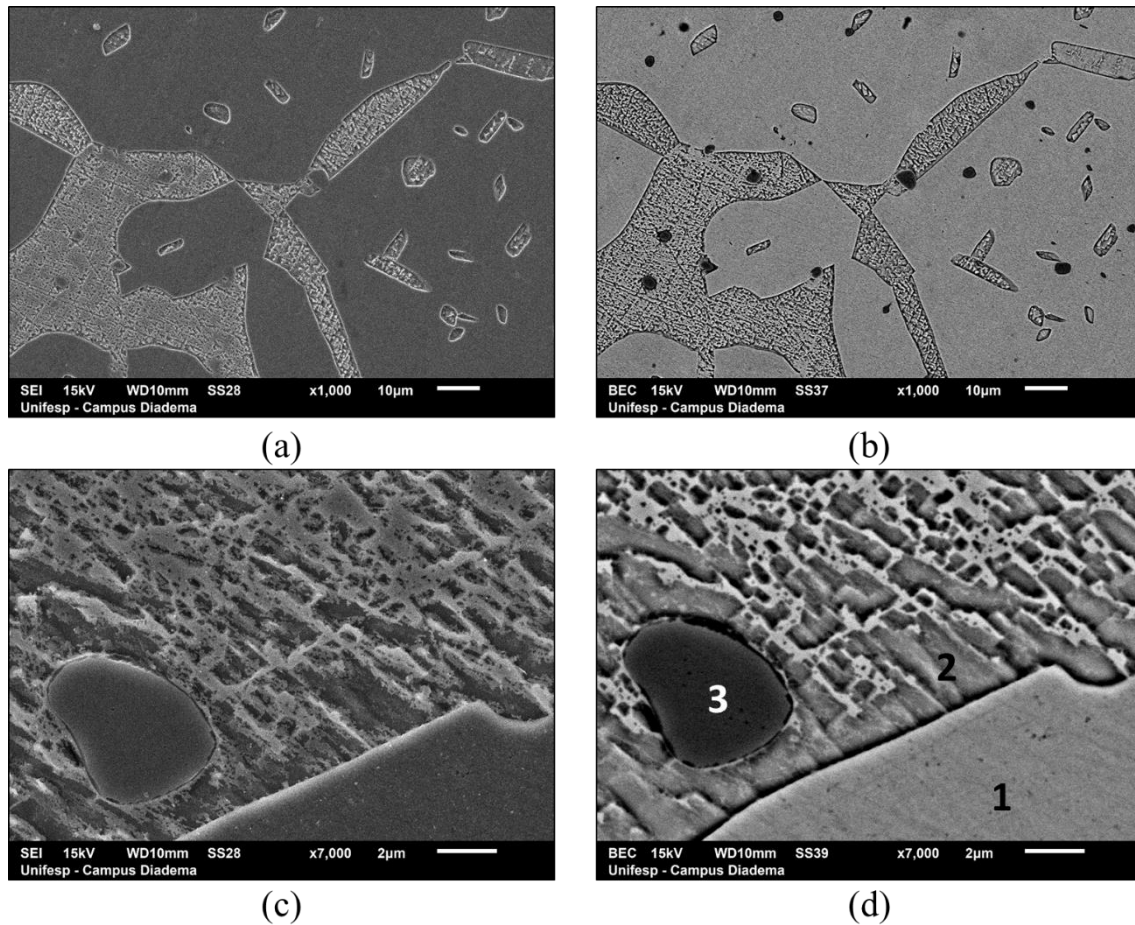


Fonte: (Próprio autor).

A Figura 46 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Co}_{1,6}$ submetidas a têmpera a partir de 1073 K. As regiões identificadas por microscopia óptica foram também detectadas nas micrografias eletrônicas, conforme Figura 46-d. Pela interpretação das micrografias eletrônicas de varredura da Figura 46-b e da Figura 46-d, corroboradas pelas medidas de EDX (veja Tabela 14), o comportamento já verificado nas condições anteriores mantém-se com a presença de duas fases de composição similar e uma terceira rica em Co e Al.

As regiões identificadas na Figura 46-d foram avaliadas por EDX e os resultados estão presentes na Tabela 14. Considerando as amostras tratadas a 900 K, a região 1 manteve-se praticamente com a mesma composição e por suas características pode ser associada à fase α -(Cu). Por outro lado, os valores apresentados na região 2 para o teor de Al foram reduzidos, enquanto que os teores de Mn e Co aumentaram. Além disso, os valores obtidos para o Al são mais dispersos do que os registrados anteriormente, justificados pela diferença de composição encontrada na região 2. Pela Figura 46-d, observam-se variações morfológicas e composicionais na região 2. As áreas mais escuras na região 2 são mais ricas em Al e a diferença de composição encontrada pode ser associada à difusão de Cu a partir da fase α devido à perturbação do equilíbrio entre as fases. A fase indicada por 3 apresentou um aumento no teor de Al e Cu, isso confirma a suposição anterior de que o composto intermetálico está envolvido com as variações no equilíbrio, inclusive dissolvendo-se na região 2 preferencialmente. A fase presente na região 2 deve estar associada à fase β -(Cu_3Al) encontrada na liga ternária (veja Seção 1.3). O intermetálico encontrado na região 3 será identificado como γ_{Co} . Portanto, de acordo com as informações apresentadas, as transições observadas durante a fusão do material podem ser rerepresentadas como segue: $\alpha + \beta(\text{A2}) + \gamma_{\text{Co}} \rightarrow \beta(\text{A2}) + \gamma_{\text{Co}} + \text{L} \rightarrow \beta(\text{A2}) + \text{L} \rightarrow \text{L}$.

Figura 46 - Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Co}_{1,6}$ submetidas a têmpera a partir de 1073 K, utilizando-se (a)-(c) detector de elétrons secundários e (b)-(d) detector de elétrons retroespalhados.



Fonte: (Próprio autor).

Tabela 14 - Composição obtida para as regiões indicadas na Figura 46-d.

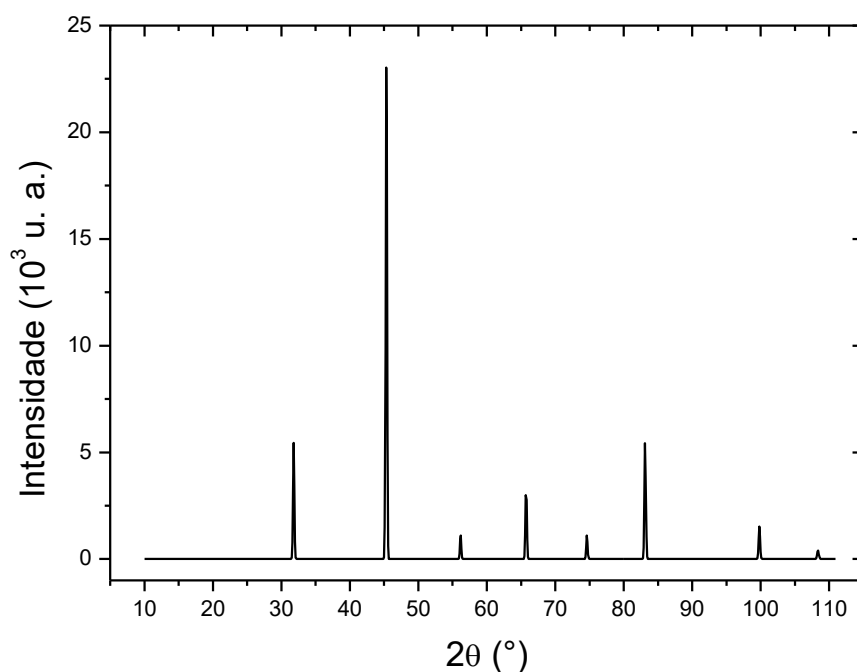
Região	Al (%at.)	Mn (%at.)	Co (%at.)	Cu (%at.)
1	$10,85 \pm 0,79$	$10,37 \pm 0,47$	$1,32 \pm 0,20$	$77,47 \pm 1,37$
2	$13,39 \pm 2,17$	$11,52 \pm 0,35$	$1,70 \pm 0,24$	$73,39 \pm 1,93$
3	$35,96 \pm 5,53$	$6,72 \pm 0,47$	$50,31 \pm 5,48$	$6,79 \pm 4,47$

Fonte: (Próprio autor).

De acordo com os dados levantados nesta seção, a liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Co}_{1,6}$ sofre cinco transformações no estado sólido e sua fusão ocorre em três etapas. Cenário este muito similar ao apresentado para a liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$. A primeira transformação no estado sólido é a ocorrência da transição espinodal ($\beta_1(\text{D0}_3) + \beta_3(\text{L2}_1) \rightarrow \beta_1(\text{D0}_3)$), seguida pela transição magnética da fase $\beta_3(\text{L2}_1)$ remanescente. Acima de 700 K, a liga sofre transições de desordenamento da fase $\beta_1(\text{D0}_3)$ e consumo de soluções sólidas secundárias

(T_3 e β_{Mn}). A primeira transição acima de 700 K é descrita por $\alpha + T_3 + \beta_{Mn} + \beta_1(D0_3) \rightarrow \beta(B2) + \alpha + \beta_{Mn}$ e a segunda transição por $\beta(B2) + \alpha + \beta_{Mn} \rightarrow \beta(A2) + \alpha$. A liga passa por três eventos de fusão, o primeiro associado à fusão da fase α -(Cu), o segundo referente à fase γ_{Co} e o terceiro referente à fusão da fase β -(Cu_3Al). A confirmação destas hipóteses dar-se-á pela comparação dos padrões da Figura 31 e da Figura 47 com os difratogramas da Figura 48. A Figura 47 apresenta o padrão de difração do composto intermetálico CoAl de grupo espacial $Pm-3m$ (ICSD 657493). Esse composto foi considerado a possibilidade mais provável, em consulta ao diagrama de fases do sistema Co-Al (Ohtani, Yamano e Hasebe, 2004), para a fase γ_{Co} identificada por MEV acoplado ao EDX.

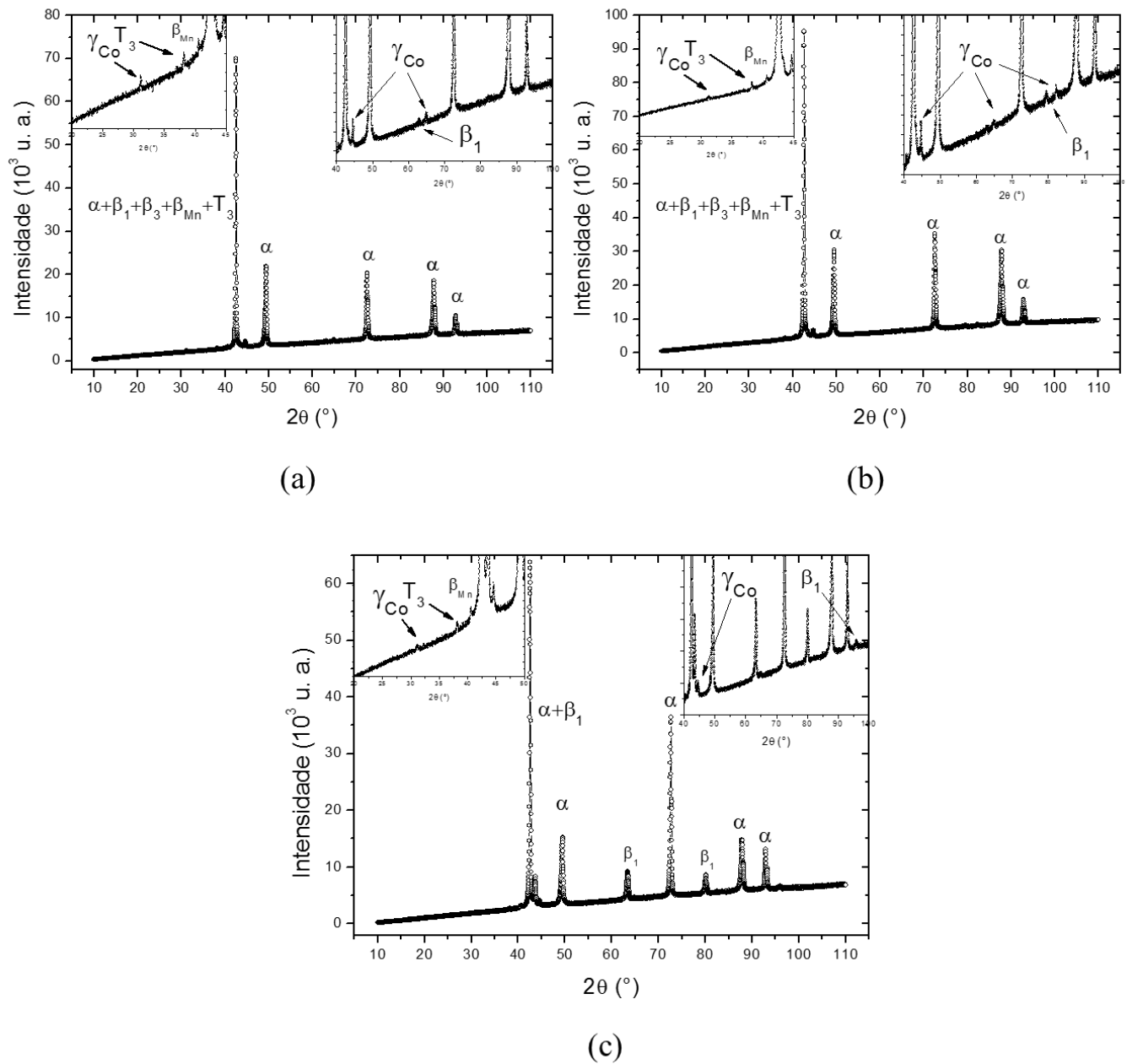
Figura 47 - Padrão de difração de raios X do composto intermetálico de estequiometria CoAl.



Fonte: (Próprio autor).

Os difratogramas de (a) a (c) da Figura 48 permitiram a identificação de picos que podem ser associados ao composto intermetálico CoAl, estável durante todo o intervalo estudado. Como discutido para as ligas com adição de Be na seção anterior, não são observadas variações significativas entre os difratogramas das amostras recozidas e das amostradas tratadas a 675 K, conforme difratogramas (a) e (b) da Figura 48. Também foram encontradas fases inesperadas para amostras tratadas a 1073 K (veja Figura 48-c), as fases β_{Mn} e T_3 podem ser associadas a produtos de decomposição das fases metaestáveis presentes na liga, assim como no caso anterior. Diante destas evidências, as hipóteses apresentadas nesta seção podem ser aceitas até que novas evidências experimentais sugiram modificações na sequência de transições de fases proposta.

Figura 48 - Difratomogramas obtidos a partir de amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Co}_{1,6}$ tratadas por (a) recozimento e posteriormente submetidas a têmpera a partir de (b) 675 K e (c) 1073 K.

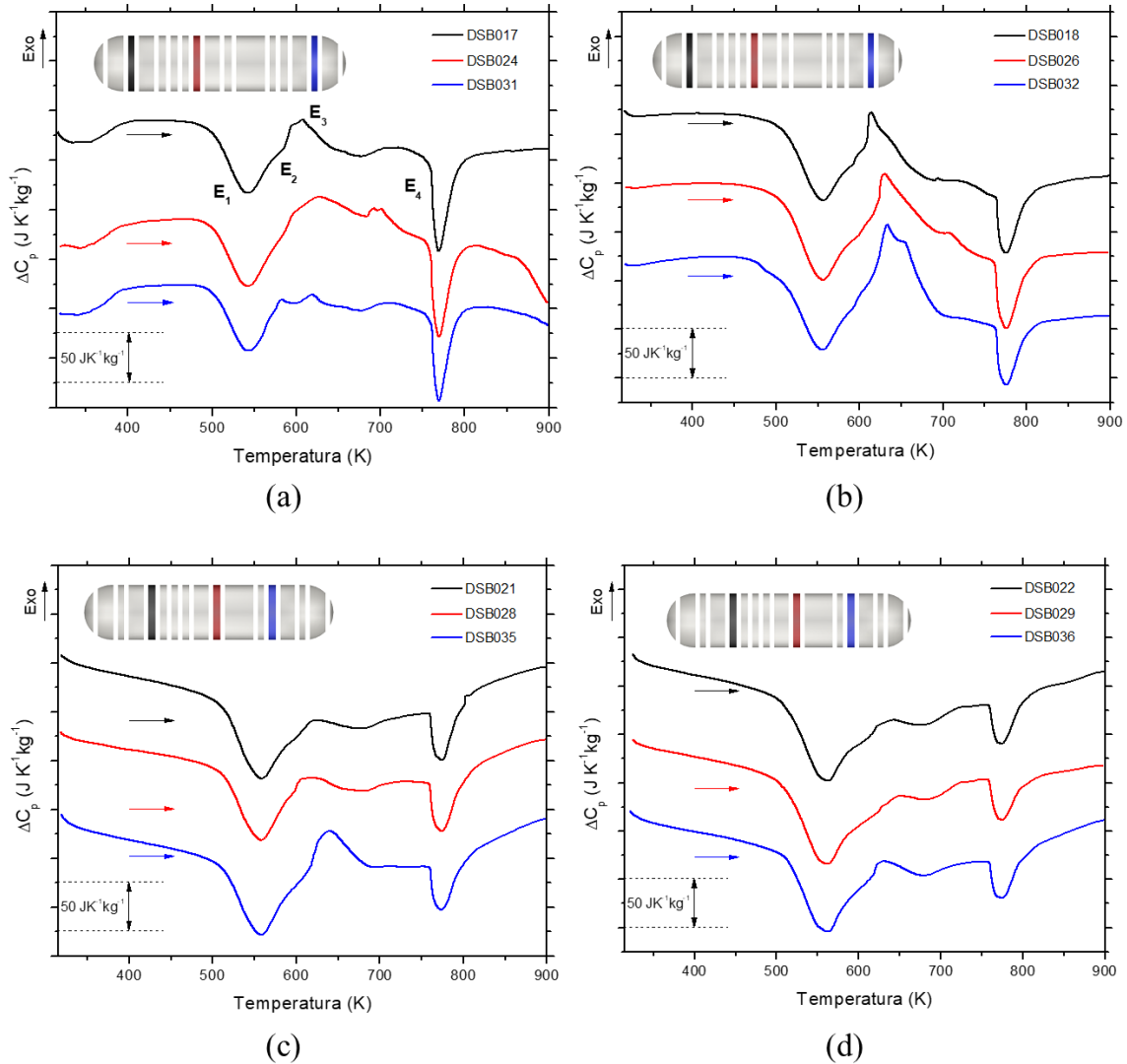


Fonte: (Próprio autor).

4.3.3 Transformações de fases da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$

Na Figura 49 foram apresentadas as curvas DSC obtidas em razões de aquecimento iguais a 5 K min^{-1} (Figura 49-a), 10 K min^{-1} (Figura 49-b), 15 K min^{-1} (Figura 49-c) e 20 K min^{-1} (Figura 49-d) para amostras recozidas da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$. As curvas obtidas para as amostras DSB031, DSB024 (Figura 49-a), DSB026 e DSB032 (Figura 49-b) apresentaram eventos não identificados nas demais curvas e estão possivelmente associados a erros instrumentais.

Figura 49 - Curvas DSC obtidas entre 300 e 900 K para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$ com razões de aquecimento iguais a: (a) 5 K min^{-1} , (b) 10 K min^{-1} , (c) 15 K min^{-1} e (d) 20 K min^{-1} .



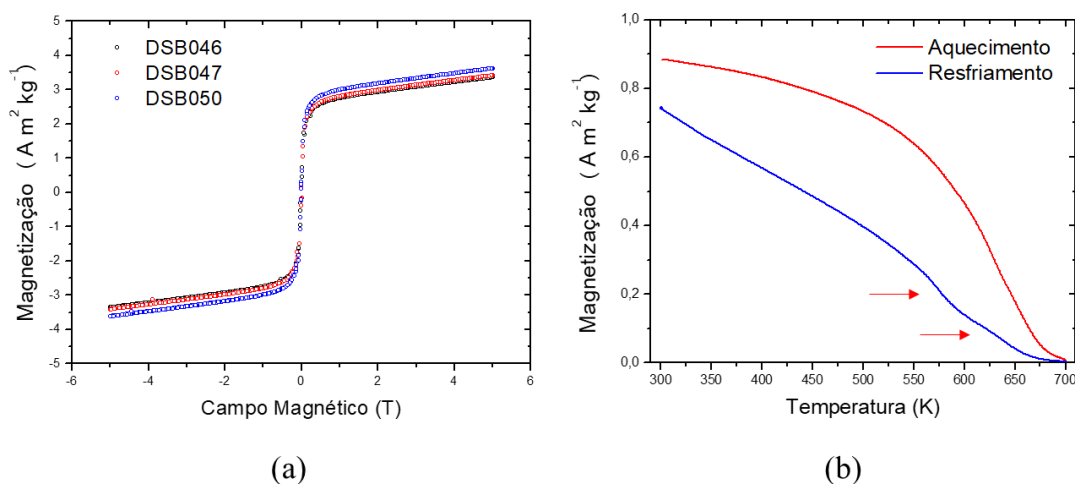
Fonte: (Próprio autor).

Os eventos constatados durante a análise do comportamento térmico da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$ são similares aqueles das ligas já discutidas, exceto pela presença de um pico de maior simetria entre 700 e 800 K. Um pico mais simétrico indica que o evento E_5 , observado para as ligas com adição de Be e Co, ocorre em menor intensidade, ou não ocorre na liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$. Os eventos constatados foram caracterizados utilizando-se microscopia óptica e eletrônica de varredura em amostras submetidas a têmpera a partir de 675 K, 775 K e 900 K.

As transições associadas aos eventos endotérmicos E_1 e E_2 apresentados na Figura 49-a podem estar associadas à transição espínodal e à transição magnética da fase ferromagnética β_3 (Cu_2AlMn) para a fase paramagnética, como observado nos demais sistemas estudados. A Figura 50 apresenta as curvas de magnetização em função do campo e da temperatura para

amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$ termicamente tratadas por recozimento. Assim como nas demais ligas estudadas, o comportamento observado na Figura 50-a é coerente com o esperado pela presença da fase β_3 (Cu_2AlMn). Conforme Figura 50-b, no intervalo de 500 K a 700 K, onde ocorrem os eventos E_1 e E_2 , há uma redução expressiva na magnetização do material, resultado que corrobora com a hipótese de que os eventos constatados neste intervalo estão associados à transição espínodal e mudanças no comportamento magnético da fase β_3 (Cu_2AlMn). Além disso, existe a possibilidade de ocorrência de uma terceira transição magnética, visto que são observado dois pontos de inflexão, que não foram observados nas ligas anteriores (conforme indicado por setas na Figura 50-b). Essa terceira transição (indicada pelo evento E^* na Figura 49-c) pode estar associada à presença de um novo composto intermetálico, que deverá ser identificado ainda nesta seção. As transições associadas à mudança no comportamento magnético da liga não devem promover alterações microestruturais, quaisquer alterações morfológicas devem estar associadas ao evento E_3 .

Figura 50 - Curvas de magnetização obtidas para amostras recozidas da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$ (a) em função do campo a 300 K e (b) em função da temperatura a $2,0 \cdot 10^{-2}$ T na razão de aquecimento de 10 K min^{-1} .

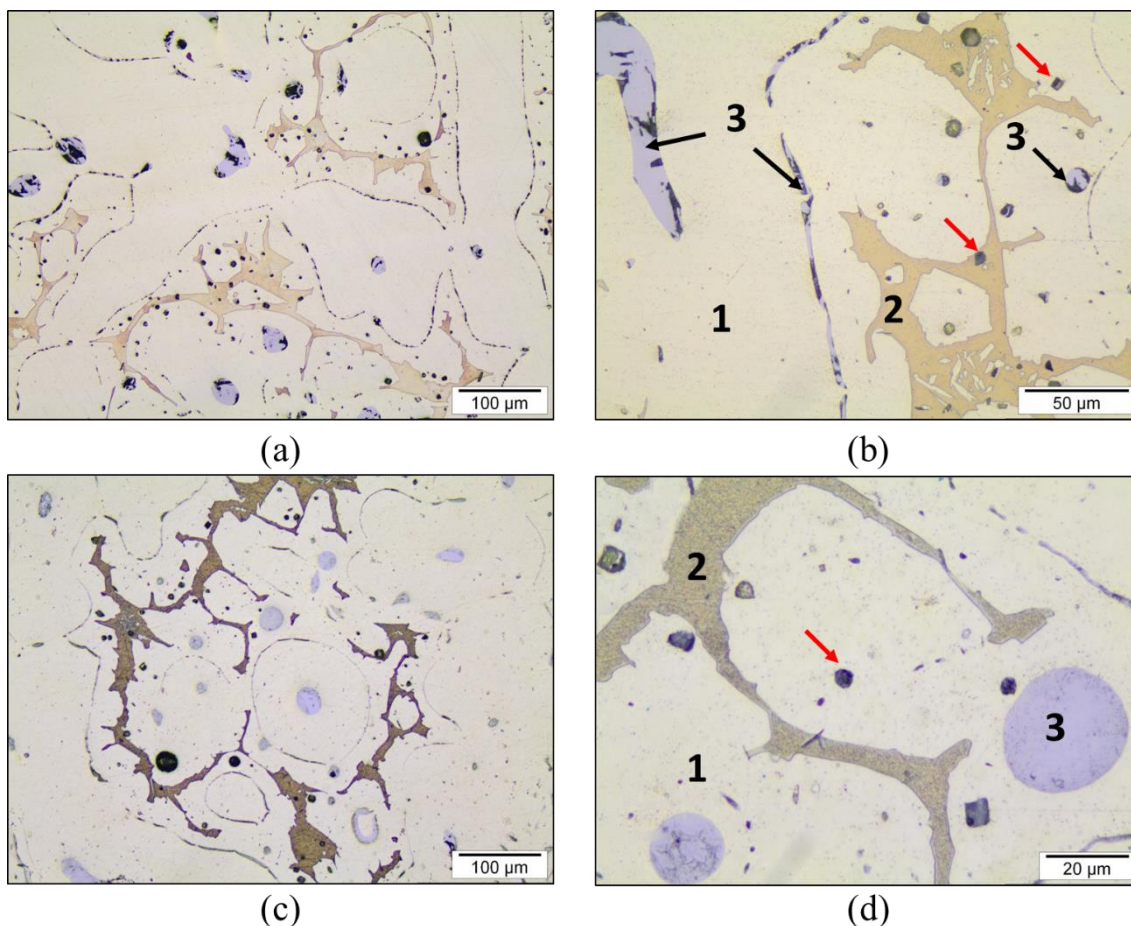


Fonte: (Próprio autor).

A Figura 51 apresenta as micrografias ópticas obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$ recozidas e submetidas a têmpera a partir de 675 K. Nas amostras recozidas foram verificadas no mínimo três regiões associadas com ao menos uma fase em cada, conforme Figura 51-b. A fase presente na região 3 apresenta diversas morfologias dependentes da região de solidificação e está associado muito provavelmente a um composto intermetálico frágil, pois durante o polimento da amostra, a região 3 fragmentou-se e em alguns casos todo o composto intermetálico foi removido, conforme indicado por setas vermelhas na

Figura 51-b e na Figura 51-d. Conforme observado na Figura 51-a, a fase presente na região 1 é majoritária. Após o tratamento térmico a 675 K não são observadas variações microestruturais significativas, exceto pelo comportamento apresentado na região 2. Entretanto, existe a possibilidade de que esse comportamento esteja associado ao tempo de tratamento químico na revelação das fases. As amostras em ambas as condições foram analisadas por MEV e EDX para avaliar variações composicionais durante as transições verificadas nas curvas DSC.

Figura 51 - Micrografias ópticas obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$ (a) (b) recozidas e (c) (d) submetidas a têmpera a partir de 675 K.

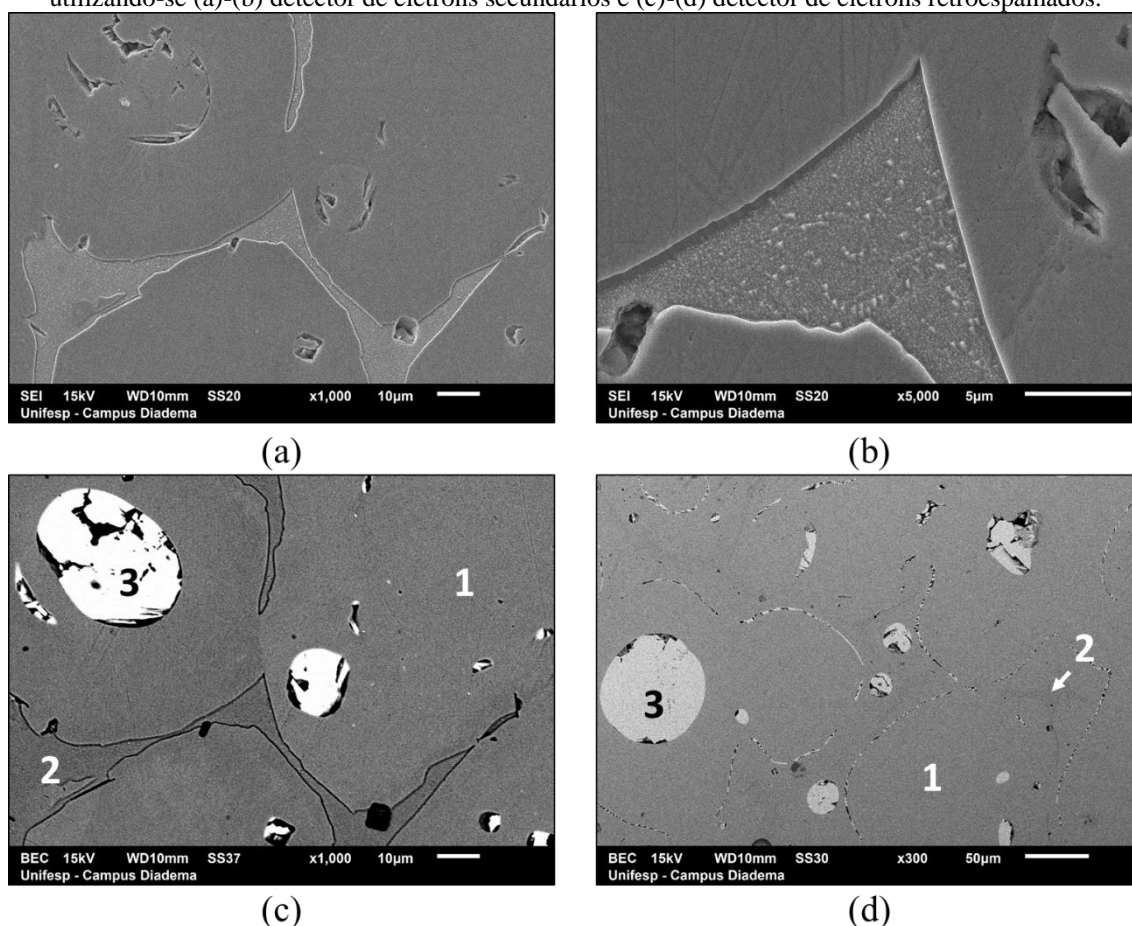


Fonte: (Próprio autor).

A Figura 52 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura obtidas para amostras recozidas da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$. As análises foram feitas utilizando-se detectores de elétrons secundários e retroespalhados. A morfologia encontrada nessa condição pode ser observada na Figura 52-a, com detalhes da região intergranular na Figura 52-b. A diferença de composição encontrada nas três regiões identificadas por microscopia óptica podem ser observadas na Figura 52-c. Assim como nas demais ligas estudadas, as regiões 1 e 2 apresentam

composições muito próximas, enquanto que a região 3 pode estar associada a um composto intermetálico rico em Sb (elemento de maior número atômico presente na liga). A Figura 52-d permite verificar que a fase associada à região 3 apresenta variação morfológica e está dispersa por toda a liga.

Figura 52 - Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$ recozidas utilizando-se (a)-(b) detector de elétrons secundários e (c)-(d) detector de elétrons retroespalhados.

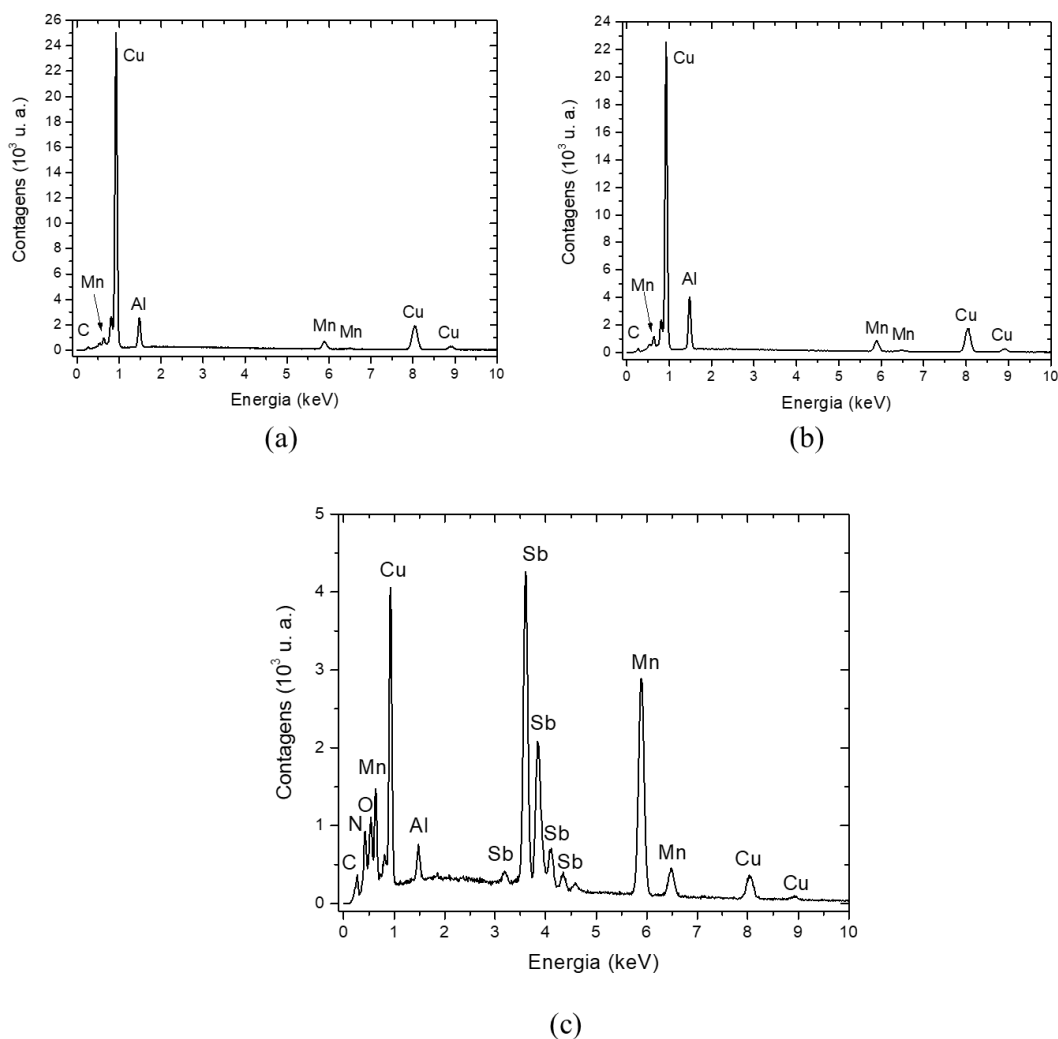


Fonte: (Próprio autor).

As três regiões identificadas foram analisadas por EDX e os resultados apresentam-se na Tabela 15. A composição química foi determinada a partir de espectros com perfis similares àqueles apresentados na Figura 53 para cada região identificada. A região 1 é rica em Cu e não apresenta evidências de Sb dissolvido e pode estar associada à fase α - (Cu). A região 2, também rica em Cu, apresenta maior teor de Al e Mn, com Sb ausente nessa fase. Essa região pode estar associada às soluções sólidas ordenadas presentes no sistema Cu-Al-Mn com estequiometria Cu_3Al (β_1), Cu_2AlMn (β_3) e Cu_3AlMn_2 (T_3). A região 3 é composta principalmente por Sb, Mn e Cu, e pode estar associada ao composto intermetálico MnSb ou Mn_2Sb (presente no sistema Mn-Sb (Predel, 1997)) na presença de Cu dissolvido na fase. Além disso, no espectro de EDX obtido para essa fase na Figura 53-c, notam-se picos com intensidades acima da esperada para

o elemento nitrogênio (N), comportamento frequente nos demais espectros obtidos nesta região e em todas as condições analisadas nesse trabalho. Esse elemento pode estar presente devido à adsorção física ou química (com formação de nitretos) no composto intermetálico de Sb, dado que este comportamento não foi observado nas demais ligas estudadas.

Figura 53 - Espectro de EDX obtido em um dos pontos analisados nas regiões (a) 1, (b) 2 e (c) 3 definidas de acordo com a Figura 52-d.



Fonte: (Próprio autor).

Tabela 15 - Composição obtida para as regiões indicadas na Figura 52-d.

Região	Al (%at.)	Mn (%at.)	Cu (%at.)	Sb (%at.)
1	$13,28 \pm 0,70$	$8,32 \pm 0,34$	$78,39 \pm 0,52$	$0,01 \pm 0,04$
2	$18,91 \pm 1,16$	$10,64 \pm 1,31$	$70,44 \pm 2,41$	$0,02 \pm 0,04$
3	$1,57 \pm 0,72$	$32,33 \pm 5,22$	$29,76 \pm 5,14$	$36,34 \pm 1,8$

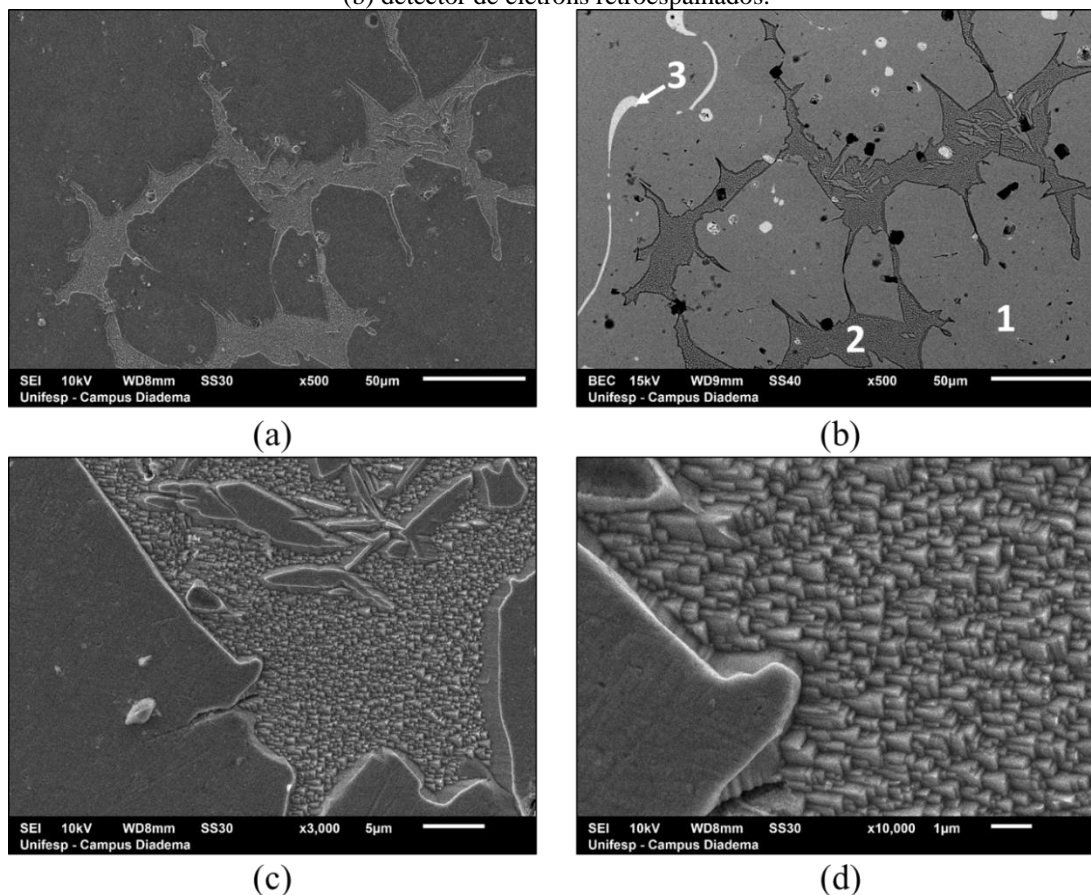
Fonte: (Próprio autor).

A Figura 54 apresenta as micrografias eletrônicas obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$ submetidas a têmpera a partir de 675 K. Conforme Figura 54-a, não foram detectadas variações microestruturais em relação às amostras recozidas,. As três regiões identificadas anteriormente permanecem presentes conforme Figura 54-b. Além disso, a região 2 apresentou a morfologia característica já discutida, conforme micrografias (c) e (d) da Figura 54. As regiões identificadas foram analisadas quimicamente por EDX e os resultados apresentam-se na Tabela 16. Foram constatados teores nulos de Sb nas regiões 1 e 2, confirmando a baixa solubilidade desse elemento nas fases associadas a essas regiões.

A comparação dos dados da Tabela 16 com os resultados de EDX obtidas para amostras da liga recozida (veja Tabela 15) permite avaliar as variações de composição que estão associadas à transformação de fase identificada pelos eventos E_1 , E_2 e E_3 . Nesse cenário, a região 1 não apresentou variações consideráveis em sua composição. A região 2 apresentou um pequeno aumento no teor de Mn, que pode ser desconsiderado dada a dispersão dos valores encontrados. Esse resultado foi diferente do esperado, com a transição espinodal pode ocorrer redução no teor de Mn. No entanto, o Mn da fase β_3 (Cu_2AlMn) pode continuar na região 2 dissolvido na fase Cu_3Al , mas fora da configuração que apresenta comportamento ferromagnético. Em vista deste comportamento, um segundo aspecto deve ser pontuado. O Mn presente na liga ternária $\text{Cu}_{74,5}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}$ é distribuído entre as fases α -(Cu), β_3 (Cu_2AlMn) e T_3 ($\text{Cu}_3\text{Mn}_2\text{Al}$), além de ainda ser encontrado dissolvido na fase β_1 (Cu_3Al). Substituindo parcialmente Cu por Sb, como é o caso, há formação de um composto intermetálico rico em Mn e Sb. A presença desta fase reduz a disponibilidade de Mn para a liga, o que consequentemente deve reduzir a fração da fase β_3 (Cu_2AlMn) presente. Em vista da baixa concentração desta fase, dificilmente uma variação de composição seria notada por microscopia eletrônica de varredura acoplada ao EDX.

Ainda considerando os dados da Tabela 15 e da Tabela 16, nas amostras tratadas a 675 K, o composto identificado na região 3 permanece estável sem variações significativas de composição. No entanto, a dispersão dos valores obtidos para Cu e Mn aumenta expressivamente e devem estar associadas à capacidade do Cu em atuar substitucionalmente nos sítios de Mn desta fase. Não foram constatadas variações que justifiquem transições associadas ao evento exotérmico E_3 , porém neste ponto do trabalho nota-se a possibilidade deste evento estar associado à uma fase metaestável do sistema ternário Cu-Al-Mn, dado que a transição foi identificada nas curvas DSC de todas as ligas discutidas até o momento. Isso não descarta também a presença de reações paralelas associadas ao quarto elemento de liga.

Figura 54 - Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$ submetidas a têmpera a partir de 675 K e analisadas utilizando-se: (a)-(c)-(d) detector de elétrons secundários e (b) detector de elétrons retroespalhados.



Fonte: (Próprio autor).

Tabela 16 - Composição relativa obtida para as regiões indicadas na Figura 54.

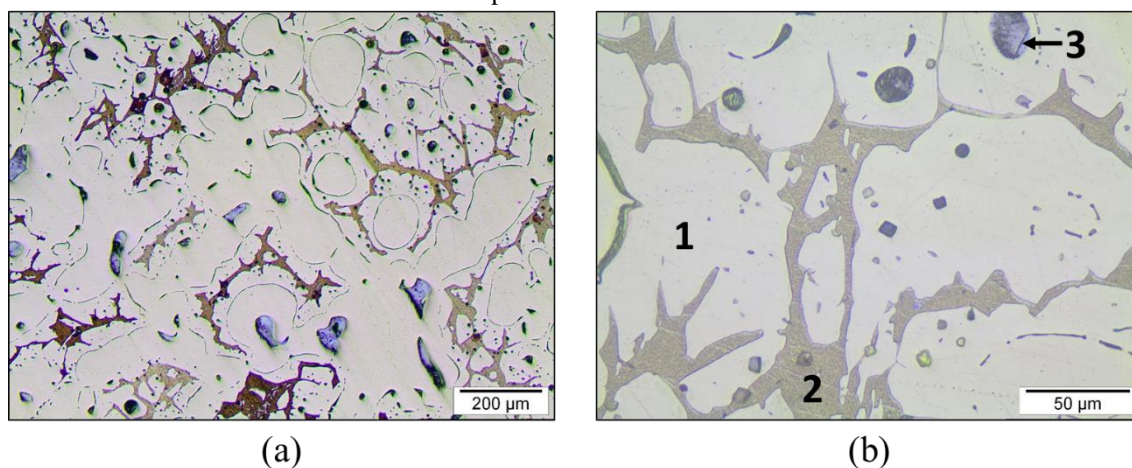
Região	Al (%at.)	Mn (%at.)	Cu (%at.)	Sb (%at.)
1	$13,23 \pm 0,76$	$8,26 \pm 0,45$	$78,51 \pm 0,77$	0,00
2	$18,89 \pm 0,98$	$11,12 \pm 0,34$	$69,98 \pm 0,82$	0,00
3	$1,04 \pm 0,14$	$36,21 \pm 14,05$	$26,34 \pm 13,97$	$36,41 \pm 0,82$

Fonte: (Próprio autor).

O evento E_4 presente nas curvas DSC (veja Figura 49) foi caracterizado utilizando-se microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura em amostras submetidas a têmpera a partir de 775 K e 900 K. A Figura 55 apresenta as micrografias ópticas obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$ submetidas a têmpera a partir de 775 K, correspondente à temperatura na qual o evento ainda está ocorrendo. No entanto, não foram observadas variações microestruturais em relação às amostras submetidas a têmpera a partir de 675 K (veja

Figura 51). Essa observação sugere que as transições identificadas no evento E₄ referem-se a transformações entre fases com morfologia similares, associadas a mudanças de ordenamento ou a fases minoritárias, características compatíveis com as transformações de fases em ligas do sistema Cu-Al-Mn.

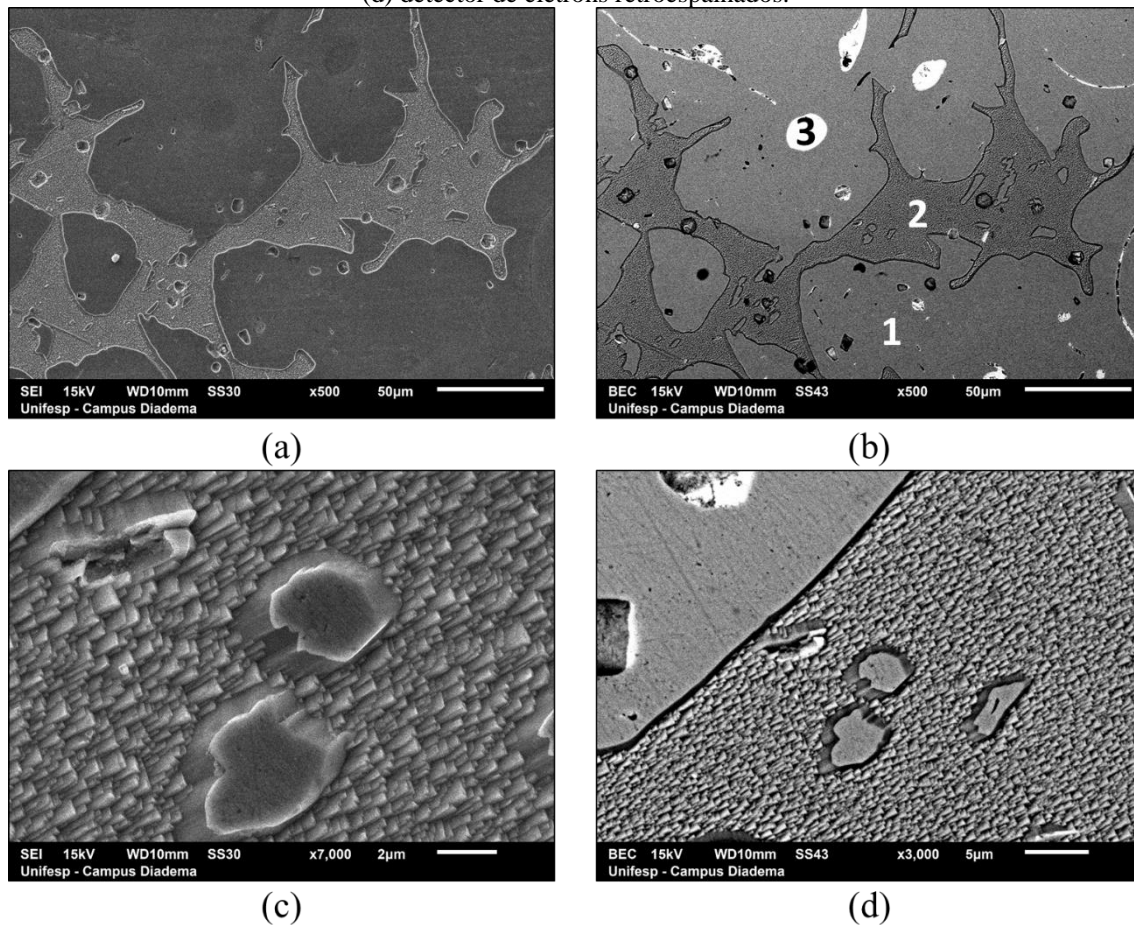
Figura 55. Micrografias ópticas obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$ submetidas a têmpera a partir de 775 K.



Fonte: (Próprio autor).

As micrografias eletrônicas de varredura obtidas a partir de amostras tratadas a 775 K são apresentadas na Figura 56. A morfologia encontrada foi a mesma verificada nas demais análises, conforme Figura 56-a. As três regiões observadas até o momento foram detectadas conforme Figura 56-b. A morfologia característica da região 2 também foi observada, conforme detalhes apresentados nas micrografias (c) e (d) da Figura 56. Os dados sobre a composição química das regiões identificadas foram obtidos por EDX e apresentam-se na Tabela 17. Em relação às amostras tratadas a 675 K (veja Tabela 16), a região 1 apresentou discreta redução no teor de Al e aumento no teor de Cu. Essas variações podem estar associadas ao aumento da participação substitucional do Al na fase $\text{Mn}_2\text{Sb}/\text{MnSb}$, dado que o teor de Al aumentou na região 3. A região 2, por outro lado, apresentou um aumento no teor de Cu e uma redução nos teores de Al e Mn. Isso pode estar associado com o aumento na fração da fase $\beta_1(\text{Cu}_3\text{Al})$, provavelmente presente nesta região.

Figura 56 - Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$ submetidas a têmpera a partir de 775 K e analisadas utilizando-se: (a)-(c) detector de elétrons secundários e (b)-(d) detector de elétrons retroespalhados.



Fonte: (Próprio autor).

As micrografias eletrônicas obtidas para amostras submetidas a têmpera a partir de 900 K estão presentes na Figura 57. A morfologia encontrada é muito similar à apresentada pelas amostras tratadas a 775 K, exceto pela morfologia verificada na região 2. Os dados obtidos por EDX para as regiões indicadas na Figura 57-b e Figura 57-d também estão presentes na Tabela 17. Na região 1 a composição permanece praticamente a mesma. A região 2 novamente apresentou uma redução no teor de Al e um aumento no teor de Cu. Por outro lado, a região 3 voltou a apresentar o teor de Al verificado nas amostras tratadas a 675 K (veja Tabela 16) e os valores de dispersão caíram substancialmente. Podemos associar o aumento na dispersão dos dados obtidos para a região 3, composto $\text{Mn}_2\text{Sb}/\text{MnSb}$, à transição de fase. A fase $\text{Mn}_2\text{Sb}/\text{MnSb}$ pode estar envolvida nos intensos processos difusivos durante a transição. Por outro lado, a retomada das características presentes em amostras tratadas antes da transição do evento E_4 , fornece indicativos de que as alterações no composto intermetálico não devem estar relacionadas à variação de entalpia do evento E_4 . Por outro lado, a região 2 sofreu variações morfológicas e apresentou também variações composicionais. Portanto, a região 2 deve

apresentar os principais produtos da transição associada ao evento E₄. Cabe ressaltar que essa transição ocorre no mesmo intervalo das transições $\alpha + T_3 + \beta_{Mn} + \beta_1(D0_3) \rightarrow \beta(B2) + \alpha + \beta_{Mn}$ e $\beta(B2) + \alpha + \beta_{Mn} \rightarrow \beta(A2) + \alpha$, registradas na literatura para outras composições do sistema Cu-Al-Mn (Bouchard e Thomas, 1976; Obradó *et al.*, 1998).

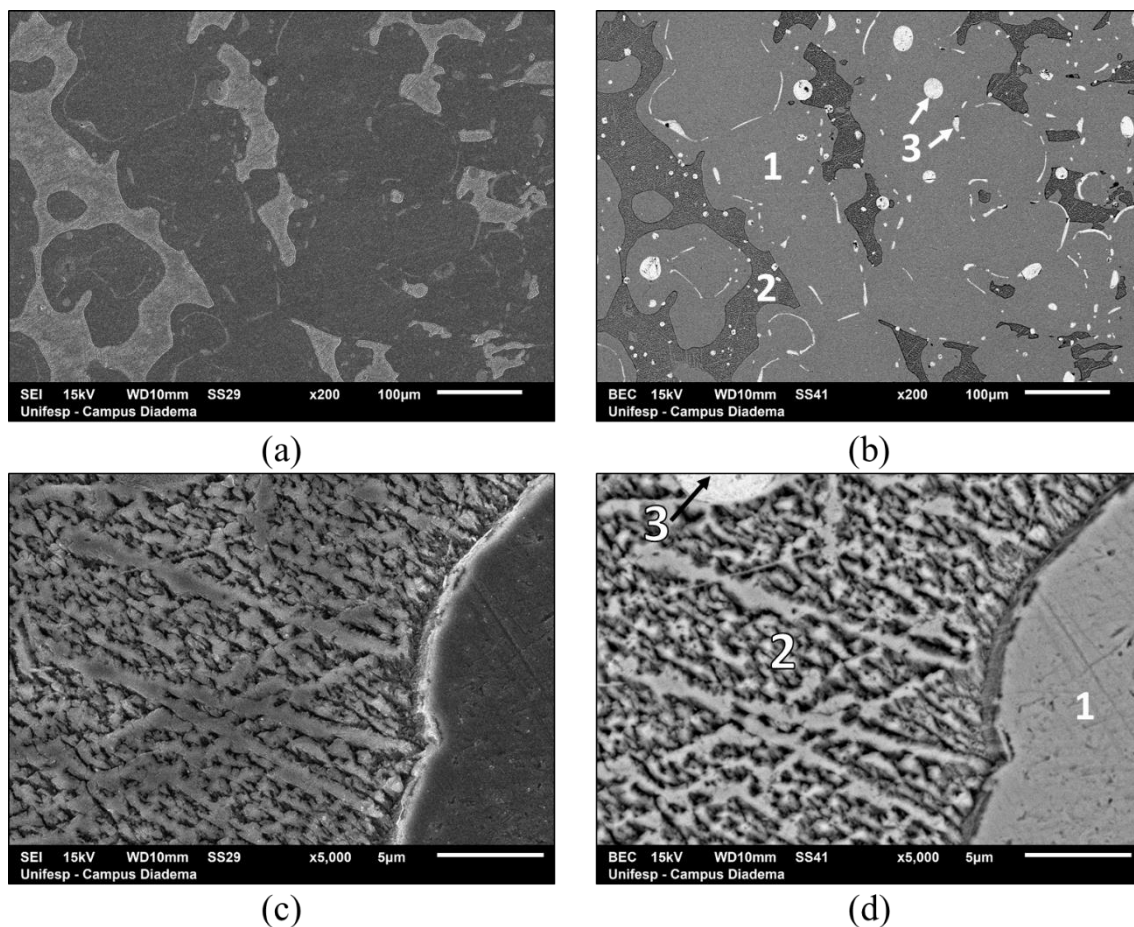
Tabela 17 - Composição relativa obtida para as regiões indicadas na Figura 56-b.

Temperatura de Têmpera (K)	Região	Al (%at.)	Mn (%at.)	Cu (%at.)	Sb (%at.)
775 (Figura 56-b)	1	12,42 ± 1,35	8,26 ± 0,39	79,31 ± 1,11	0,00
	2	17,44 ± 0,97	9,94 ± 0,33	72,62 ± 0,92	0,00
	3	3,91 ± 3,49	41,41 ± 5,67	24,76 ± 7,84	29,92 ± 6,65
900 (Figura 57-d)	1	12,21 ± 0,50	8,42 ± 0,24	79,24 ± 0,55	0,13 ± 0,17
	2	15,81 ± 1,11	9,64 ± 0,41	74,16 ± 1,04	0,39 ± 0,14
	3	1,07 ± 0,26	38,40 ± 3,63	24,68 ± 3,72	35,84 ± 1,03

Fonte: (Próprio autor).

As transições de fases entre 900 e 1400 K foram registradas pelas curvas DTA da Figura 58, obtidas a 20 K min⁻¹ para amostras recozidas da liga Cu_{72,9}Al_{15,0}Mn_{10,5}Sb_{1,6}. Durante o aquecimento (Figura 58-a), entre 950 e 1000 K, o evento endotérmico E₆ é observado. Esse evento pode estar relacionado com uma transição de fase ou ainda com uma primeira etapa de fusão da liga. Essa última hipótese pode ser descartada, pois as amostras foram tratadas a 1073 K e nenhum sinal de fusão foi constatado. Durante o resfriamento, além do evento E₆ associado com a transição inversa do evento E₆, um segundo evento exotérmico é observado entre 1050 e 1100 K. Para caracterizar essa transição de fase seria necessário fundir a amostra, resfriar até 1050 K e submeter a têmpera a partir dessa temperatura. O surgimento deste evento pode estar associado a um estado metaestável gerado a partir do resfriamento da amostra líquida. Essa caracterização deverá ser realizada durante o estudo das fases metaestáveis das ligas analisadas, o que não é objeto de estudo deste trabalho.

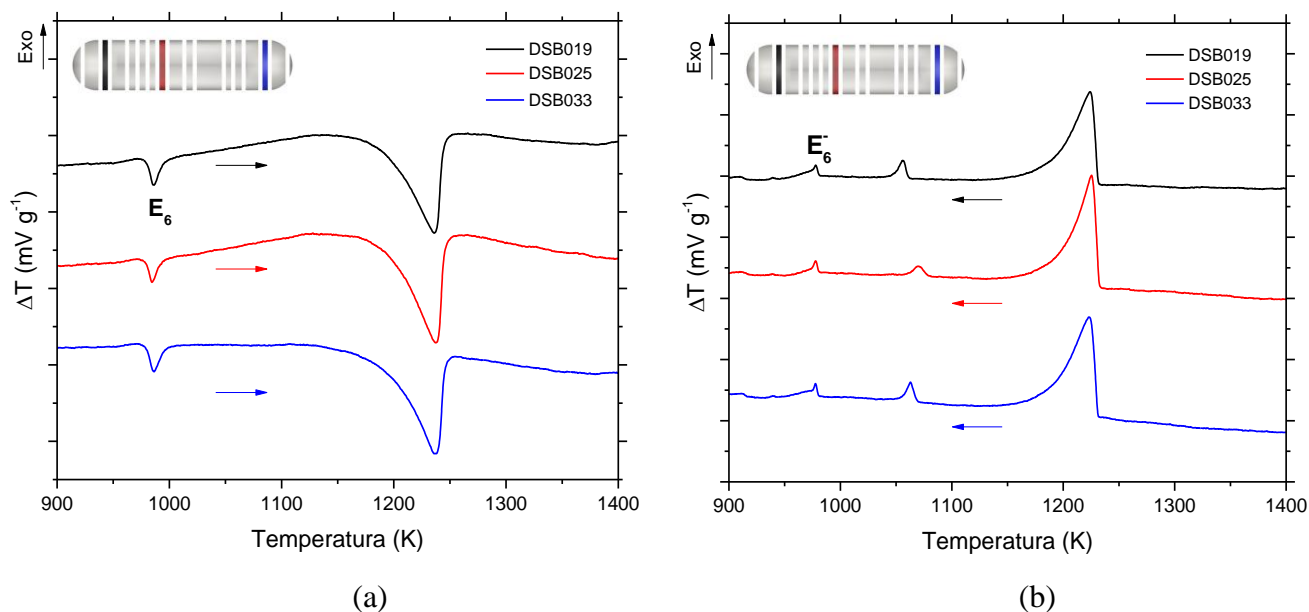
Figura 57 - Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$ submetidas a têmpera a partir de 900 K com aumento de (a)-(b) 200 X e (c)-(d) 5000 X utilizando-se (a)-(c) detector de elétrons secundários e (b)-(d) detector de elétrons retroespalhados.



Fonte: (Próprio autor).

Amostras submetidas a têmpera a partir de 1073 K (após o evento E₆ e antes da fusão do material) foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura. As micrografias obtidas estão presentes na Figura 59. Novamente foram constatadas três regiões, identificadas na Figura 59-b. A região 2, se comparada às amostras submetidas a têmpera a partir de 900 K (veja Figura 57), sofreu variações microestruturais provavelmente associadas à ocorrência da transformação martensítica durante o resfriamento rápido. É importante notar também que a região 3 apresenta variações na composição, conforme Figura 59-d. As regiões identificadas na Figura 59-b e na Figura 59-d foram analisadas por EDX e os resultados são apresentados na Tabela 18.

Figura 58 - Curvas DSC obtidas entre 900 e 1400 K para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$ durante o (a) aquecimento e (b) resfriamento.

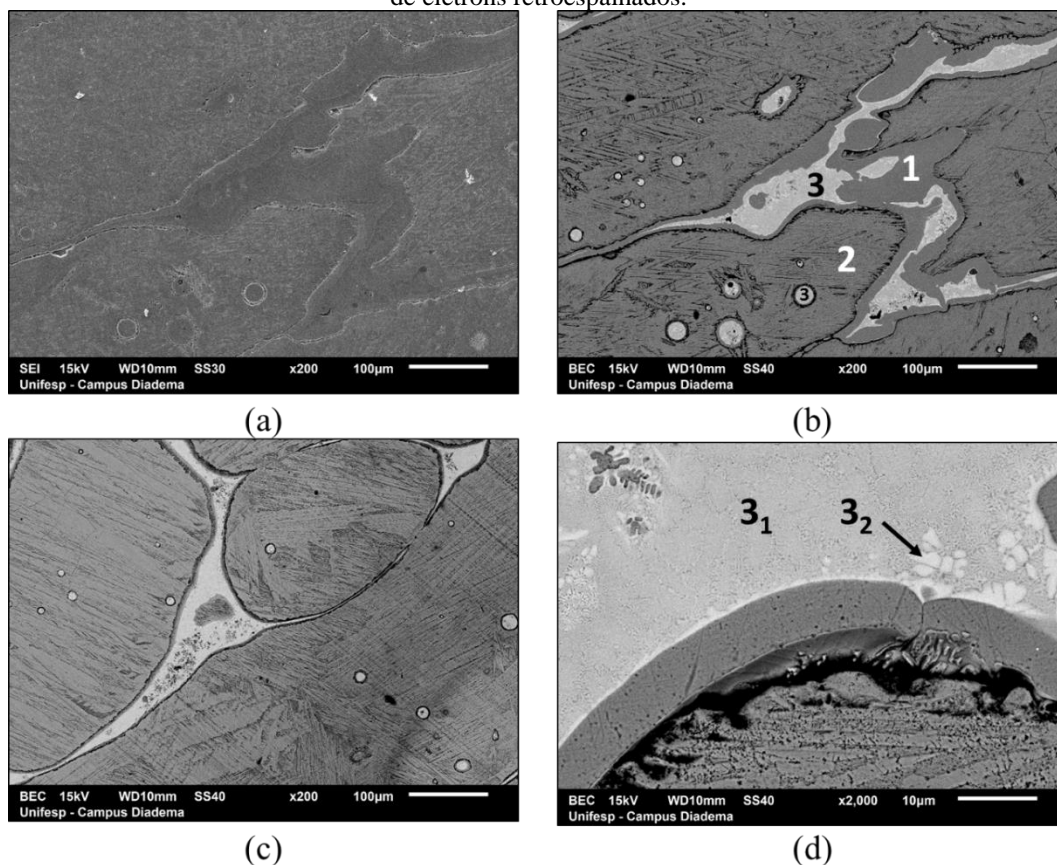


Fonte: (Próprio autor).

Em relação à composição química nas amostras submetidas a têmpera a partir de 900 K (veja Tabela 17), os resultados apresentados na Tabela 18 indicam que a região 1 sofreu uma pequena redução nos teores de Al e Cu após o tratamento a partir de 1073 K. A região 2 apresentou uma redução no teor de Al e aumento no teor de Cu. Apesar destas discretas variações de composição nas regiões 1 e 2 (provavelmente oriundas do equilíbrio entre essas fases), a intensidade das variações observadas na região 3 sugerem maior participação dessa fase com o surgimento do evento E_6 . Os valores de composição obtidos para os elementos Sb e de Mn sofreram queda substancial nessa região, enquanto que o teor de Cu aumentou. As regiões 3₁ e 3₂ apenas apresentam variações nos teores de Cu e Sb. Portanto, provavelmente o evento E_6 , identificado na Figura 58, está associado a uma transição referente ao composto intermetálico $\text{Mn}_2\text{Sb}/\text{MnSb}$. Outra característica interessante dessa fase é a sua variação morfológica quando presente nas regiões 1 e 2. Aparentemente, essa fase apresenta maior molhabilidade na região 1, associada à fase α -(Cu), enquanto que na região 2 associada à fase β -(Cu_3Al) a molhabilidade é muito baixa e os precipitados são praticamente esféricos. Além disso, apesar da baixa molhabilidade da fase $\text{Mn}_2\text{Sb}/\text{MnSb}$ em β -(Cu_3Al), a solubilidade do antimônio é maior nessa fase do que na fase α -(Cu), muito provavelmente pelo maior teor de Mn na fase β -(Cu_3Al). Considerando que na liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$ ocorreu a formação de um composto intermetálico entre Mn e Sb, a interação entre esses dois elementos deve reduzir

a energia da fase. Consequentemente, a presença de Sb na fase $\beta(\text{Cu}_3\text{Al})$ é favorecida em razão das interações dos átomos de Sb e Mn.

Figura 59 - Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$ submetidas a têmpera a partir de 1073 K utilizando-se: (a) detector de elétrons secundários e (b)-(c)-(d) detector de elétrons retroespalhados.



Fonte: (Próprio autor).

Tabela 18 - Composição relativa obtida para as regiões indicadas na Figura 59.

Região	Al (%at.)	Mn (%at.)	Cu (%at.)	Sb (%at.)
1	$11,06 \pm 0,27$	$8,23 \pm 0,27$	$80,54 \pm 0,52$	$0,17 \pm 0,29$
2	$11,37 \pm 2,49$	$9,80 \pm 1,01$	$77,66 \pm 1,47$	$1,18 \pm 0,29$
3 ₁	$1,74 \pm 0,49$	$24,39 \pm 0,71$	$52,52 \pm 2,15$	$21,35 \pm 1,45$
3 ₂	$1,60 \pm 0,19$	$25,73 \pm 2,66$	$45,69 \pm 8,42$	$26,98 \pm 5,83$

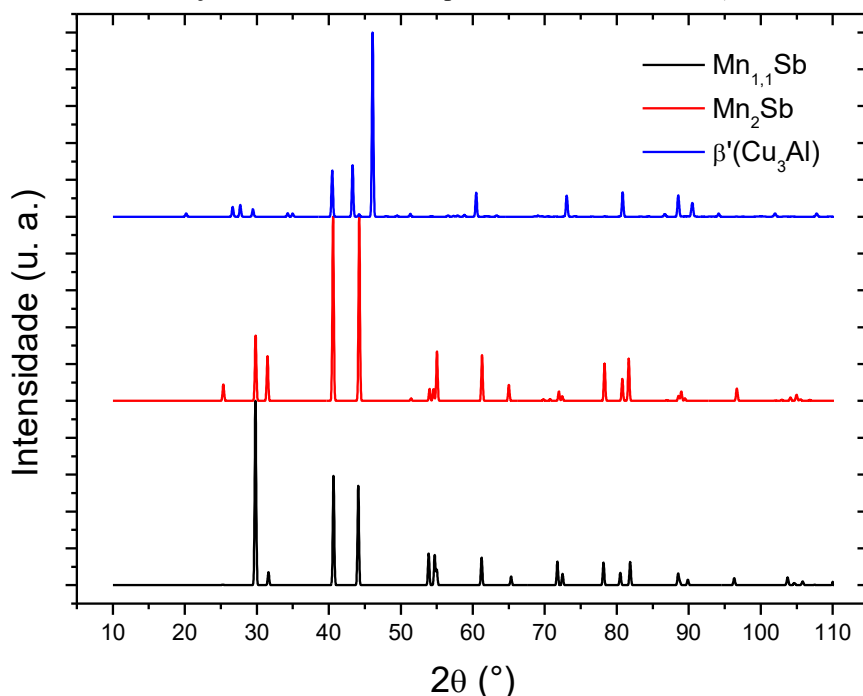
Fonte: (Próprio autor).

Em resumo, foram identificadas ao menos três fases, $\text{Mn}_2\text{Sb}/\text{MnSb}$, $\beta(\text{Cu}_3\text{Al})$ e α - (Cu), estáveis até a fusão do material. Como mencionada na Seção 4.2, a fusão desse material é de natureza complexa, mas a seguinte hipótese de transições pode ser formulada: $\alpha + \beta(\text{A2}) + \text{Mn}_2\text{Sb}/\text{MnSb} \rightarrow \alpha + \beta(\text{Cu}_3\text{Al}) + \text{L} \rightarrow \beta(\text{A2}) + \text{L} \rightarrow \text{L}$. Como foram encontradas

variações de composição no composto $\text{Mn}_2\text{Sb}/\text{MnSb}$, a fusão desse composto intermetálico pode ocorrer em diversas etapas, o que justifica o comportamento inicial do evento de fusão apresentado na Figura 58-a. Além disso, o líquido obtido deve ser imiscível, pois até a última condição caracterizada, o Sb não mostrou alta solubilidade nas demais fases, conforme Tabela 18.

De acordo com os dados levantados nesta seção, a liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$ sofre cinco transformações no estado sólido e sua fusão ocorre em três etapas. Cenário este muito similar ao apresentado para as demais ligas. A primeira transformação no estado sólido é a ocorrência da transição espinodal ($\beta_1(\text{D0}_3) + \beta_3(\text{L2}_1) \rightarrow \beta_1(\text{D0}_3)$), seguida pela transição magnética da fase $\beta_3(\text{L2}_1)$ remanescente. Acima de 700 K, a liga sofre transições de desordenamento da fase $\beta_1(\text{D0}_3)$ e consumo de soluções sólidas secundárias (T_3 e β_{Mn}). A primeira transição acima de 700 K é descrita por $\alpha + \text{T}_3 + \beta_{\text{Mn}} + \beta_1(\text{D0}_3) \rightarrow \beta(\text{B2}) + \alpha + \beta_{\text{Mn}}$ e a segunda transição por $\beta(\text{B2}) + \alpha + \beta_{\text{Mn}} \rightarrow \beta(\text{A2}) + \alpha$. A liga passa por três eventos de fusão, o primeiro associado à fusão da fase associada ao composto intermetálico entre Mn e Sb, o segundo referente à fase $\alpha(\text{Cu})$ e o terceiro referente à fusão da fase $\beta(\text{Cu}_3\text{Al})$. A confirmação destas hipóteses dar-se-á pela comparação dos padrões da Figura 31 e da Figura 60 com os difratogramas da Figura 61.

Figura 60 - Padrões de difração de raios X dos compostos intermetálicos $\text{Mn}_{1,1}\text{Sb}$, Mn_2Sb e da fase β' .

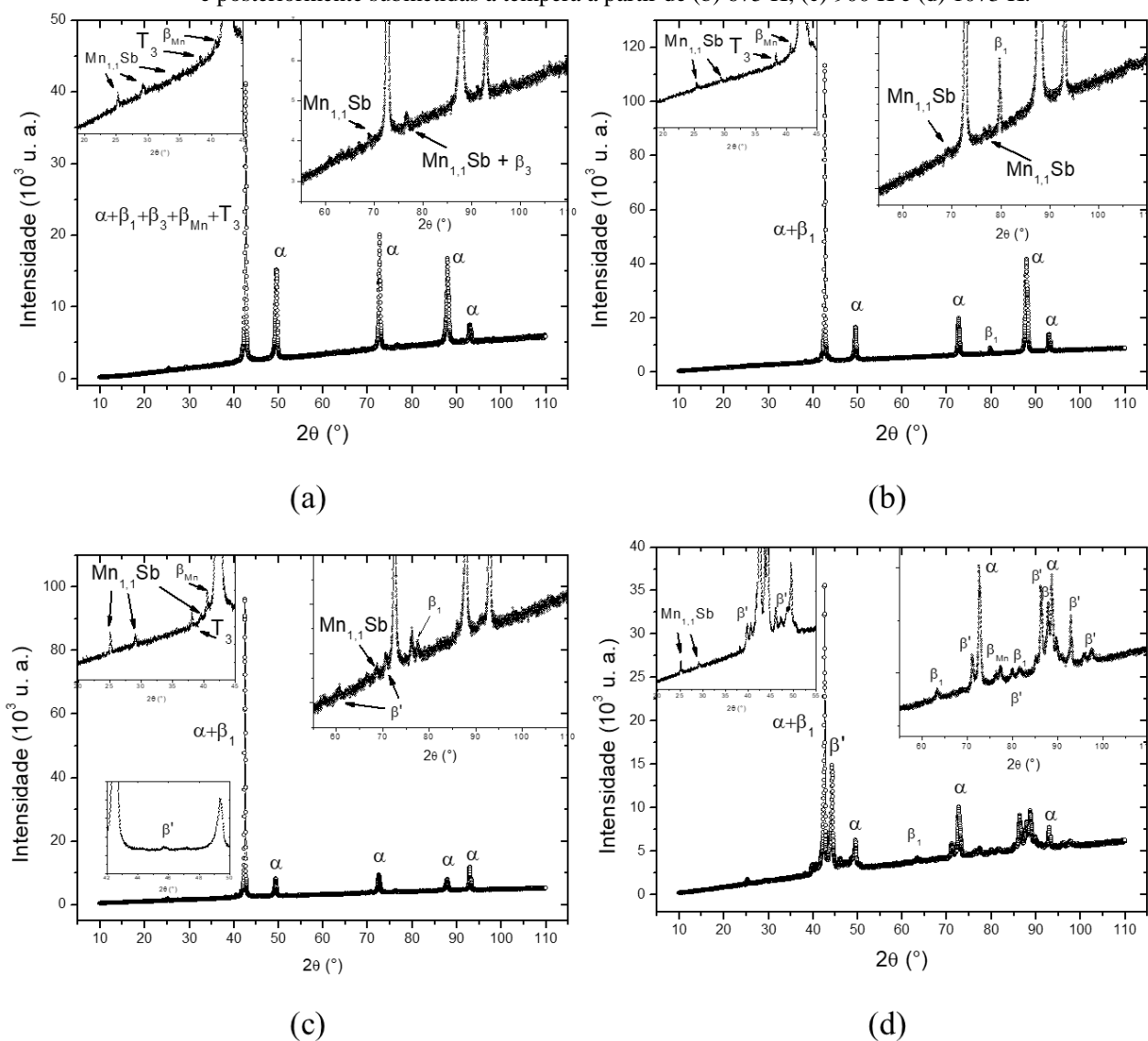


Fonte: (Próprio autor).

A Figura 60 apresenta os padrões de difração do composto intermetálico Mn_2Sb de grupo espacial $P6_3/mmc$ (ICSD 163332), do composto intermetálico $\text{Mn}_{1,1}\text{Sb}$ de grupo espacial $P6_3/mmc$ (ICSD 162132) e da fase $\beta'(\text{Cu}_3\text{Al})$ de grupo espacial $Pmm2$ (ICSD 151216). Os

compostos Mn_2Sb e $\text{Mn}_{1,1}\text{Sb}$ foram considerados as principais possibilidades para a fase identificada com alto teor de Sb e Mn, utilizando-se a técnica de MEV acoplada ao EDX. No entanto, por pertencerem ao mesmo grupo espacial, as diferenças no padrão de difração se restringem basicamente à intensidade dos picos. Apenas a intensidade dos picos não pode ser utilizada como critério de diferenciação neste estudo, dada à alta incidência do efeito de orientação preferencial em materiais massivos. No entanto, verifica-se pelo diagrama de fases da Figura 62 que o composto $\text{Mn}_{1,1}\text{Sb}$ apresenta uma transição magnética entre 363 K e 587 K. Essa transição pode estar associada ao evento E^* identificado nas curvas DSC da Figura 49. Como a análise dos precipitados não forneceu indicativos de diferença de composição, a presença de Mn_2Sb pode ser descartada neste primeiro momento.

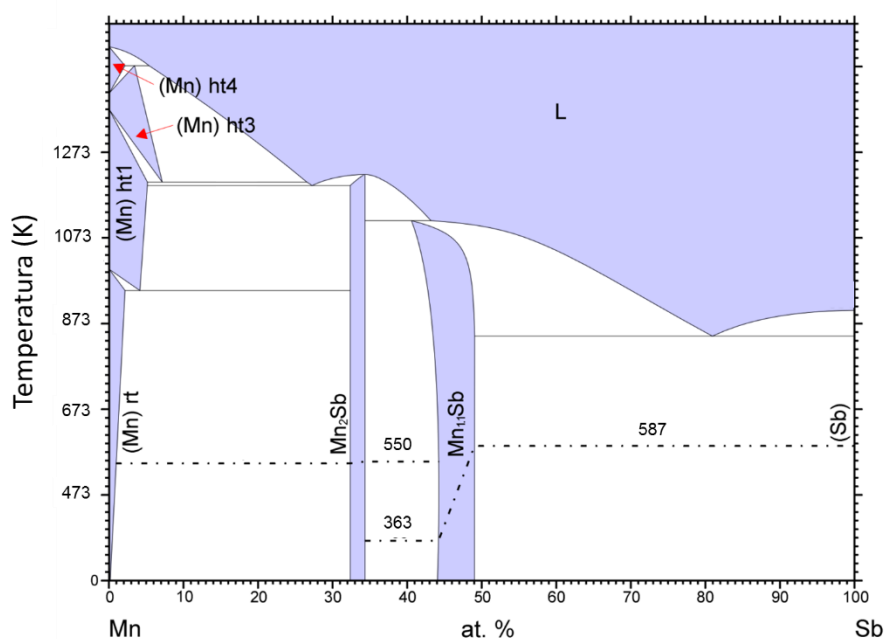
Figura 61 - Difratogramas obtidos a partir de amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$ tratadas por (a) recozimento e posteriormente submetidas a têmpera a partir de (b) 675 K, (c) 900 K e (d) 1073 K.



Fonte: (Próprio autor).

A análise dos difratogramas da Figura 61 foi executada de forma similar aos difratogramas discutidos até este momento e corroboram para a hipótese levantada nesta seção. Em todo caso, vale destacar o aparecimento de picos da fase martensítica (β') na amostra tratada a 900 K (veja Figura 61-c) e o aumento de sua incidência no difratograma obtido a partir da amostra tratada a 1073 K (Figura 61-d). Essa observação confirma a ocorrência de transformação martensítica durante o resfriamento rápido de amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$. Esse cenário deve ser melhor explorado no estudo da transformação de fases metaestáveis deste sistema. Além disso, não foram constatadas variações estruturais que justifiquem o evento E₆ da Figura 58-a. Logo como as micrografias eletrônicas de varredura indicavam, esse evento deve estar associado à dissolução parcial da fase $\text{Mn}_{1,1}\text{Sb}$. Diante das evidências apresentadas, as hipóteses elaboradas nesta seção podem ser aceitas até que novas evidências experimentais sugiram modificações na sequência de transições de fases proposta.

Figura 62 – Diagrama de fases do sistema Mn-Sb (adaptado pelo autor).



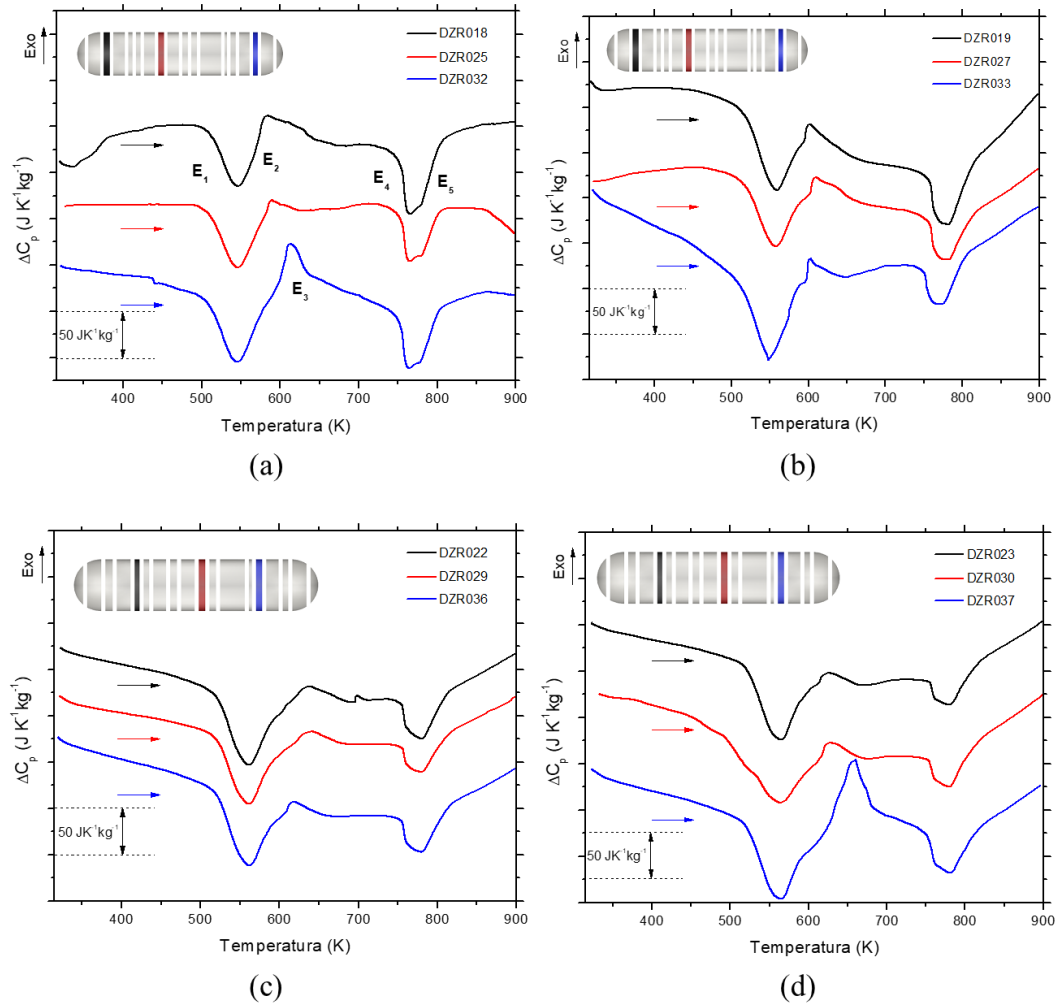
Fonte: (Predel, 1997).

4.3.4 Transformações de fases da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Zr}_{1,6}$

A Figura 63 apresenta curvas DSC obtidas para amostras recozidas da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Zr}_{1,6}$ nas razões de aquecimento de 5 K min^{-1} (Figura 63-a), 10 K min^{-1} (Figura 63-b), 15 K min^{-1} (Figura 63-c) e 20 K min^{-1} (Figura 63-d). Os eventos observados são os mesmos discutidos para a liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$ na Figura 18. A caracterização desses eventos por microscopia foi realizada em amostras recozidas e submetidas a têmperas a partir de 675 K, 775 K e 900 K. As curvas obtidas para as amostras DZR032 (Figura 63-a), DZR033

(Figura 63-b), DZR022 (Figura 63-c) e DZR037 (Figura 63-d) sofreram alterações nos perfis e nas intensidades dos eventos, possivelmente em decorrência de variações instrumentais. Portanto, o comportamento mais frequente será considerado para a elaboração de hipóteses.

Figura 63 - Curvas DSC obtidas entre 300 e 900 K para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Zr}_{1,6}$ com razões de aquecimento iguais a (a) 5 K min^{-1} , (b) 10 K min^{-1} , (c) 15 K min^{-1} e (d) 20 K min^{-1} .

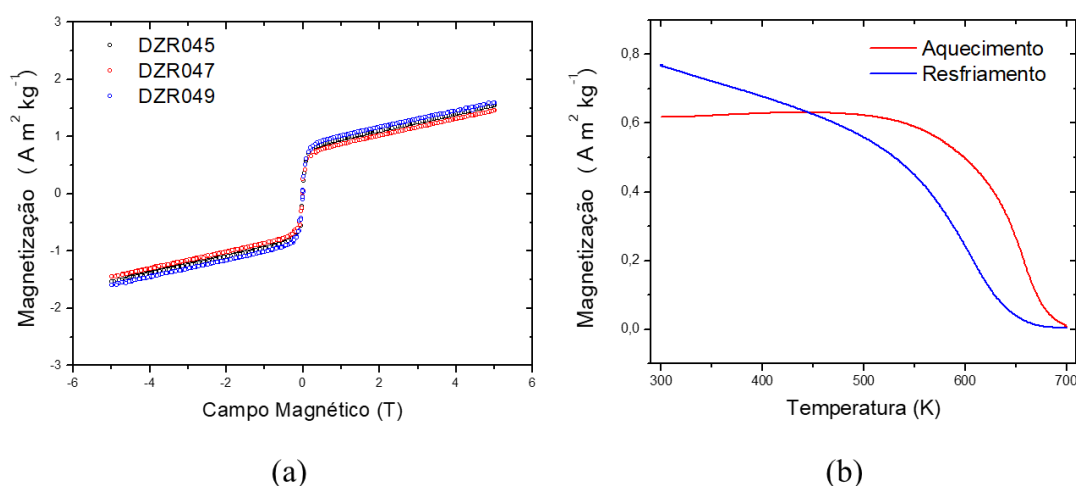


Fonte: (Próprio autor).

Os eventos endotérmicos E_1 e E_2 registrados nas curvas DSC da Figura 63, assim como já discutido, podem estar associados à transição espinodal e à transição magnética da fase $\beta_3(\text{Cu}_2\text{AlMn})$, respectivamente. Ambas as transições estão associadas à redução na magnetização do material, dado que a fase $\beta_1(\text{Cu}_3\text{Al})$ e a fase $\beta_3(\text{Cu}_2\text{AlMn})$, formadas após os eventos E_1 e E_2 , são paramagnéticas. A Figura 64 apresenta as curvas de magnetização em função do campo e da temperatura para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Zr}_{1,6}$. Verifica-se pelo comportamento observado na curva de magnetização em função do campo da Figura 64-a que a liga quando submetida ao recozimento possui comportamento ferromagnético devido à presença da fase $\beta_3(\text{Cu}_2\text{AlMn})$. O comportamento da magnetização em função da temperatura

(veja Figura 64-b) corrobora com a hipótese proposta para os eventos E_1 e E_2 . Por outro lado, durante o resfriamento a amostra apresenta uma magnetização menor do que foi observada no aquecimento. Esse comportamento é esperado, pois a cinética da transição de fase é diferente durante aquecimento e o resfriamento. No entanto, em torno de 450 K, a magnetização do material no resfriamento é maior do que o que foi observado inicialmente para a amostra. Esse comportamento pode estar associado com modificações cinéticas inseridas pela adição de Zr. Essas modificações cinéticas, provavelmente estão associadas a processos difusivos que sofram interferência da presença do elemento de liga adicionado.

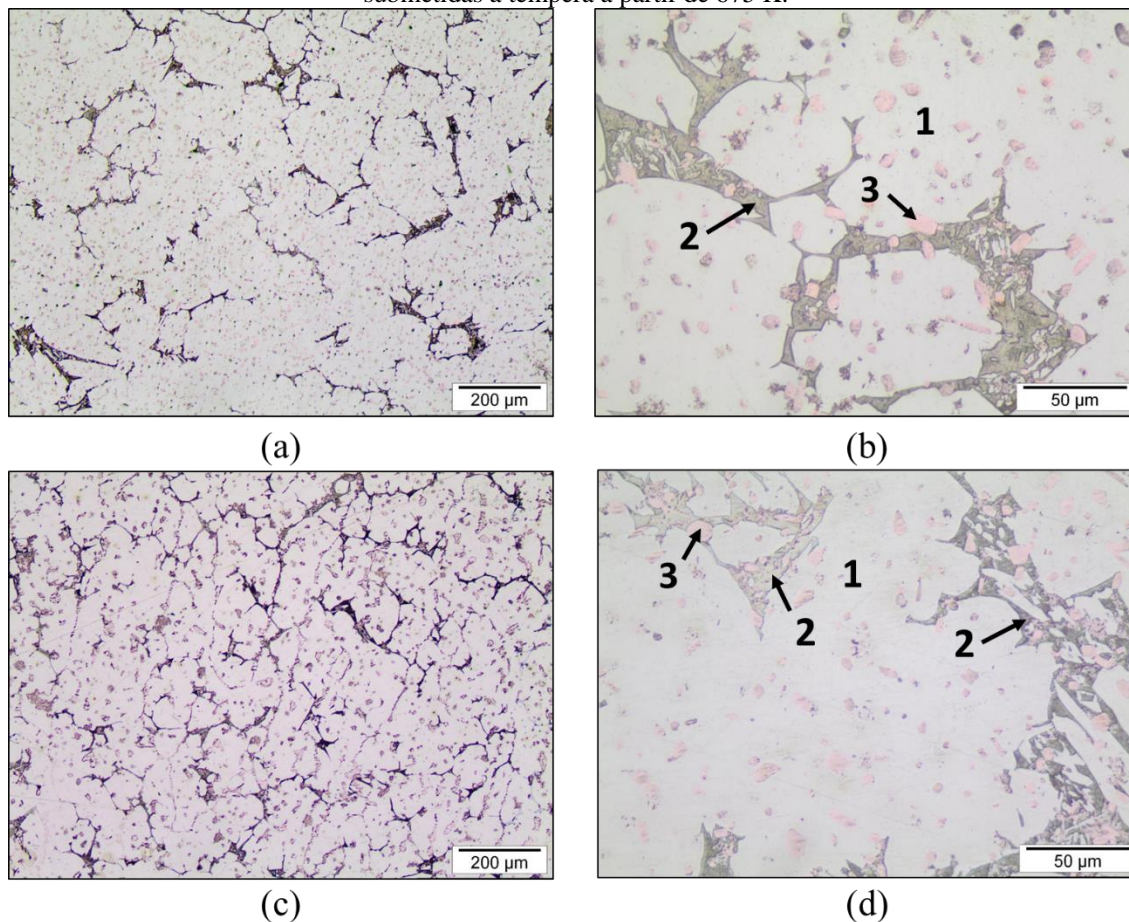
Figura 64 - Curvas de magnetização obtidas para amostras recozidas da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Zr}_{1,6}$ (a) em função do campo a 300 K e (b) em função da temperatura a $2,0 \cdot 10^{-2}$ T na razão de aquecimento de 10 K min^{-1} .



Fonte: (Próprio autor).

As transições associadas aos eventos E_1 e E_2 da Figura 63 não devem promover modificações microestruturais nas amostras estudadas. Por outro lado, o evento E_3 pode estar associado à precipitação de fases e, neste caso, levaria a modificações microestruturais, dependendo da morfologia da fase precipitada. A Figura 65 apresenta as micrografias ópticas obtidas para amostras recozidas (Figura 65-a e Figura 65-b) e submetidas a têmpera a partir de 675 K (Figura 65-c e Figura 65-d), condições que antecedem e sucedem respectivamente os eventos de E_1 a E_3 . Não são observadas variações significativas em relação às duas condições. Em ambas as condições são encontradas três regiões, conforme indicado na Figura 65-b e Figura 65-d. A região 1 representa a fase majoritária, seguida pela região 2 e precipitados indicados por 3.

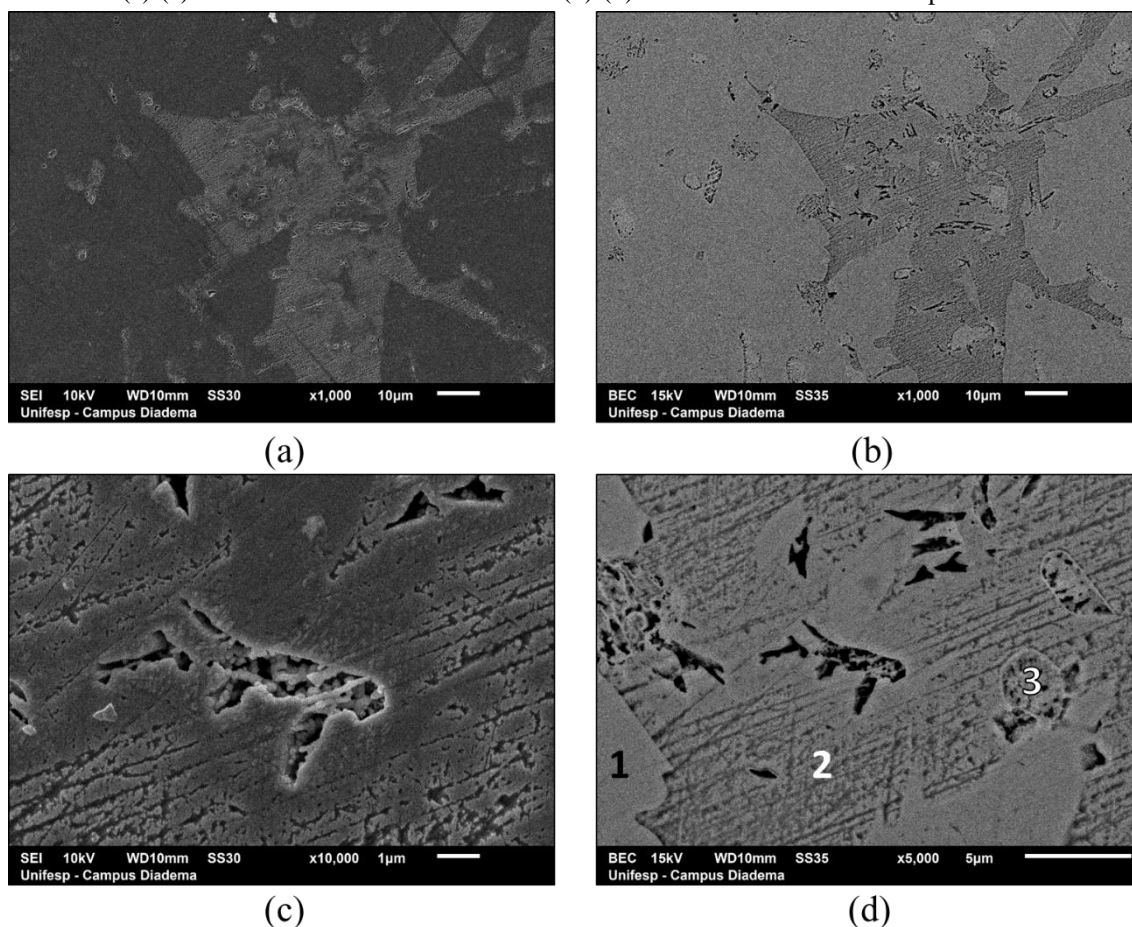
Figura 65 - Micrografias ópticas obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Zr}_{1,6}$: (a)-(b) recozidas e (c)-(d) submetidas a têmpera a partir de 675 K.



Fonte: (Próprio autor).

As micrografias eletrônicas de varredura obtidas para amostras recozidas da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Zr}_{1,6}$ estão presentes na Figura 66. A morfologia encontrada por microscopia óptica pode ser observada em detalhes na Figura 66-a e Figura 66-c. As imagens obtidas com detector de elétrons retroespalhados (veja Figura 66-b e Figura 66-d) não indicam grandes diferenças de composição, como seria esperado no caso da precipitação de fases ricas em Zr. As regiões indicadas nas Figura 66-d foram analisadas por EDX e os resultados estão presentes na Tabela 19. A região 1 é rica em Cu e pode estar associada à fase α - (Cu), enquanto que a região 2 apresenta maiores teores de Al e Mn, podendo estar associada às fases $\beta_3(\text{Cu}_2\text{AlMn})$, $\text{T}_3(\text{Cu}_3\text{AlMn}_2)$ e $\beta_1(\text{Cu}_3\text{Al})$. A região 3 apresenta alto teor de Cu e é a região que exibe a maior fração de Zr. Essa região pode estar associada a um composto entre Cu e Zr, presente na fração rica em Cu do diagrama de fases do sistema Cu-Zr.

Figura 66. Micrografias eletrônicas obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Zr}_{1,6}$ recozidas e utilizando-se (a)-(c) detector de elétrons secundários e (b)-(d) detector de elétrons retroespalhados.



Fonte: (Próprio autor).

Tabela 19 - Composição obtida para as regiões indicadas na Figura 66-d.

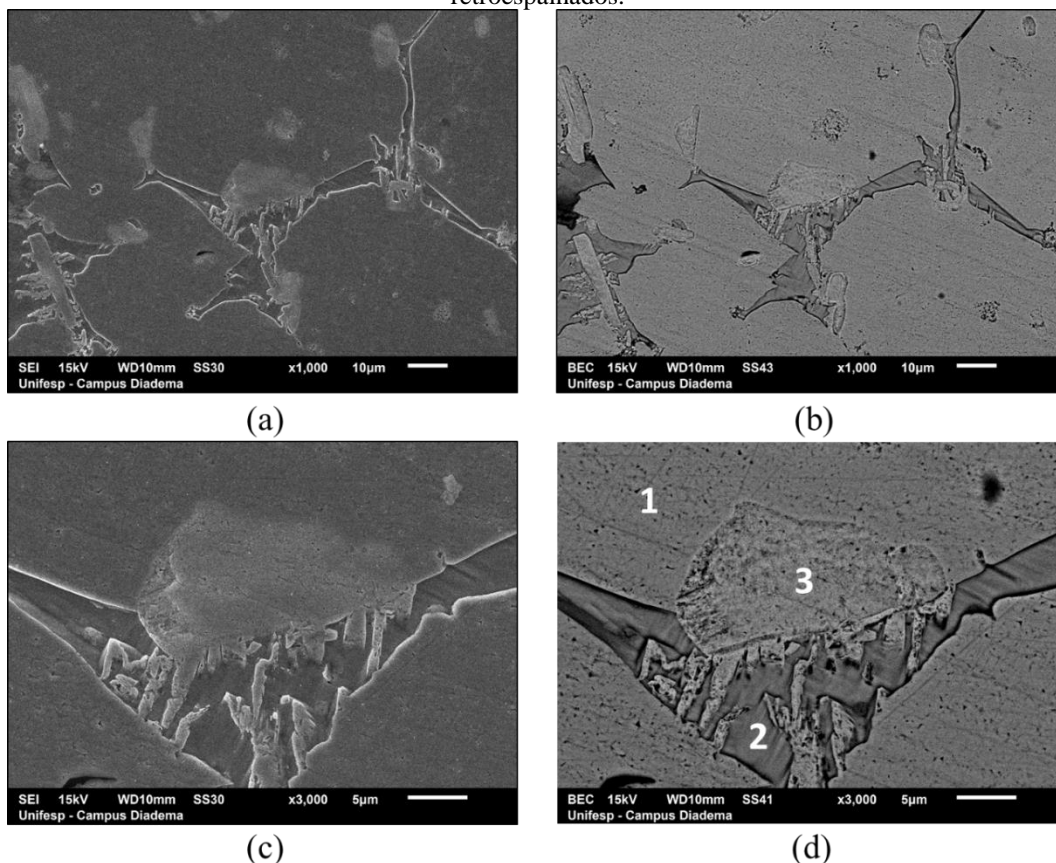
Região	Al (%at.)	Mn (%at.)	Cu (%at.)	Zr (%at.)
1	$11,66 \pm 0,68$	$11,30 \pm 0,38$	$77,00 \pm 0,69$	$0,05 \pm 0,04$
2	$16,44 \pm 1,55$	$15,99 \pm 1,84$	$67,52 \pm 3,36$	$0,05 \pm 0,05$
3	$1,62 \pm 1,61$	$2,18 \pm 1,31$	$95,9 \pm 2,91$	$0,30 \pm 0,20$

Fonte: (Próprio autor).

As micrografias eletrônicas obtidas para amostras submetidas a têmpera a partir de 675 K são apresentadas na Figura 67. A mesma morfologia e regiões encontradas nas análises executadas em amostras recozidas foram encontradas nas amostras submetidas a têmpera a partir de 675 K. As regiões identificadas na Figura 67-d foram analisadas por EDX e os

resultados apresentam-se na Tabela 20. Em relação às amostras recozidas (veja Tabela 19), as regiões 1 e 3 não apresentaram variações significativas de composição. Por outro lado, a região 2 apresentou uma leve redução no teor de Cu e um aumento no teor de Mn e Al.

Figura 67 - Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Zr}_{1,6}$ submetidas a têmpera a partir de 675 K utilizando-se: (a)-(c) detector de elétrons secundários e (b)-(d) detector de elétrons retroespalhados.



Fonte: (Próprio autor).

Tabela 20 - Composição relativa obtida para as regiões indicadas na Figura 67-d.

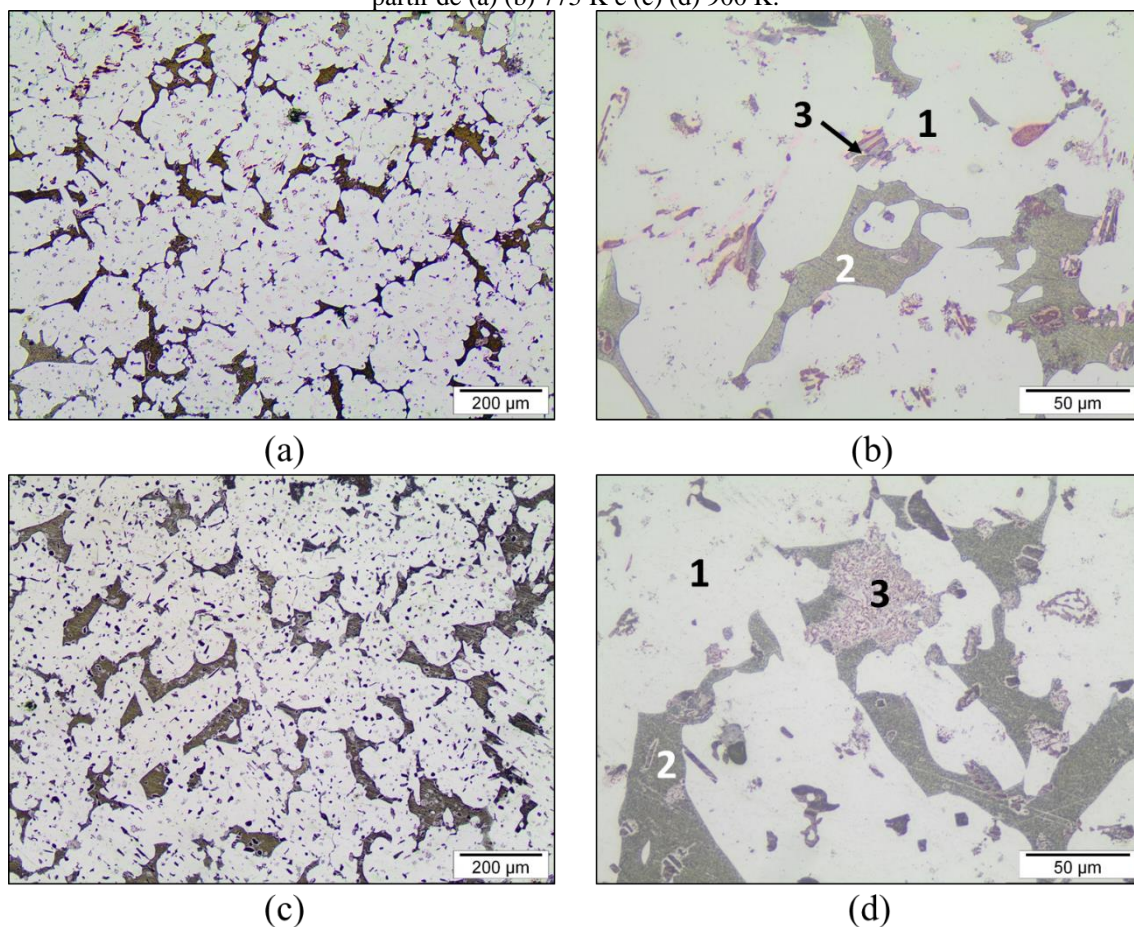
Região	Al (%at.)	Mn (%at.)	Cu (%at.)	Zr (%at.)
1	$11,30 \pm 1,57$	$11,03 \pm 0,69$	$77,64 \pm 1,65$	$0,02 \pm 0,07$
2	$17,53 \pm 1,02$	$16,74 \pm 1,95$	$65,73 \pm 1,94$	0,00
3	$2,29 \pm 1,94$	$2,23 \pm 1,34$	$95,17 \pm 3,29$	$0,31 \pm 0,98$

Fonte: (Próprio autor).

As transições E_4 e E_5 verificadas nas curvas DSC da Figura 63 foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica em amostras submetidas a têmpera a partir de 775 K e 900 K, além dos resultados já apresentados para as amostras tratadas a 675 K.

A Figura 68 apresenta as micrografias ópticas obtidas para amostras submetidas a têmpera a partir de 775 K (Figura 68-a e Figura 68-b) e 900 K (Figura 68-c e Figura 68-d). O comportamento encontrado nas condições da Figura 68 é muito similar ao observado nas amostras submetidas a têmpera a partir de 675 K (veja Figura 65-d). No entanto, a região 2 indicada na Figura 68-b e na Figura 68-d sofreu alterações na fração molar da fase e no próprio aspecto morfológico em relação à revelação química.

Figura 68 - Micrografias ópticas obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Zr}_{1,6}$ submetidas a têmpera a partir de (a) (b) 775 K e (c) (d) 900 K.

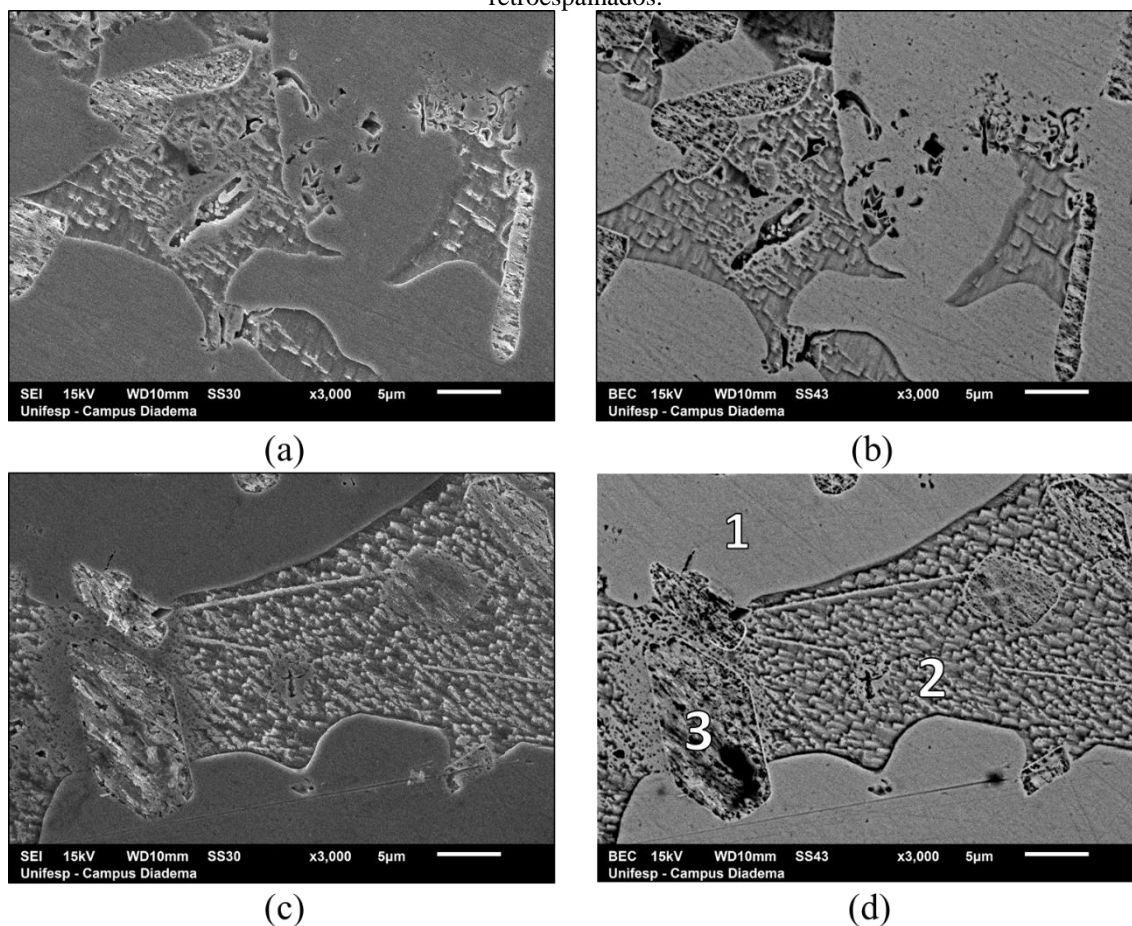


Fonte: (Próprio autor).

As amostras submetidas a têmpera a partir de 775 K foram analisadas por MEV e as imagens obtidas estão presentes na Figura 69. Observa-se que a região 2 apresenta a mesma morfologia já encontrada nas demais ligas nessa região. As três regiões encontradas foram identificadas na Figura 69-d. As regiões identificadas foram analisadas por EDX e os resultados são apresentados na Tabela 21. Em relação às amostras submetidas a têmpera a partir de 675 K (veja Tabela 20), as regiões 1 e 3 não apresentaram diferenças significativas de composição. Porém, a região 2 apresentou um aumento no teor de Cu e redução nos teores de Al e Mn. Isso

indica que fases com alto teor de Cu foram formadas durante a transição E₄, como o caso da fase $\beta_1(\text{Cu}_3\text{Al})$.

Figura 69 - Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Zr}_{1,6}$ submetida a têmpera a partir de 775 K utilizando-se (a)-(c) detector de elétrons secundários e (b)-(d) detector de elétrons retroespalhados.



Fonte: (Próprio autor).

Tabela 21 - Composição obtida para as regiões indicadas na Figura 69-d.

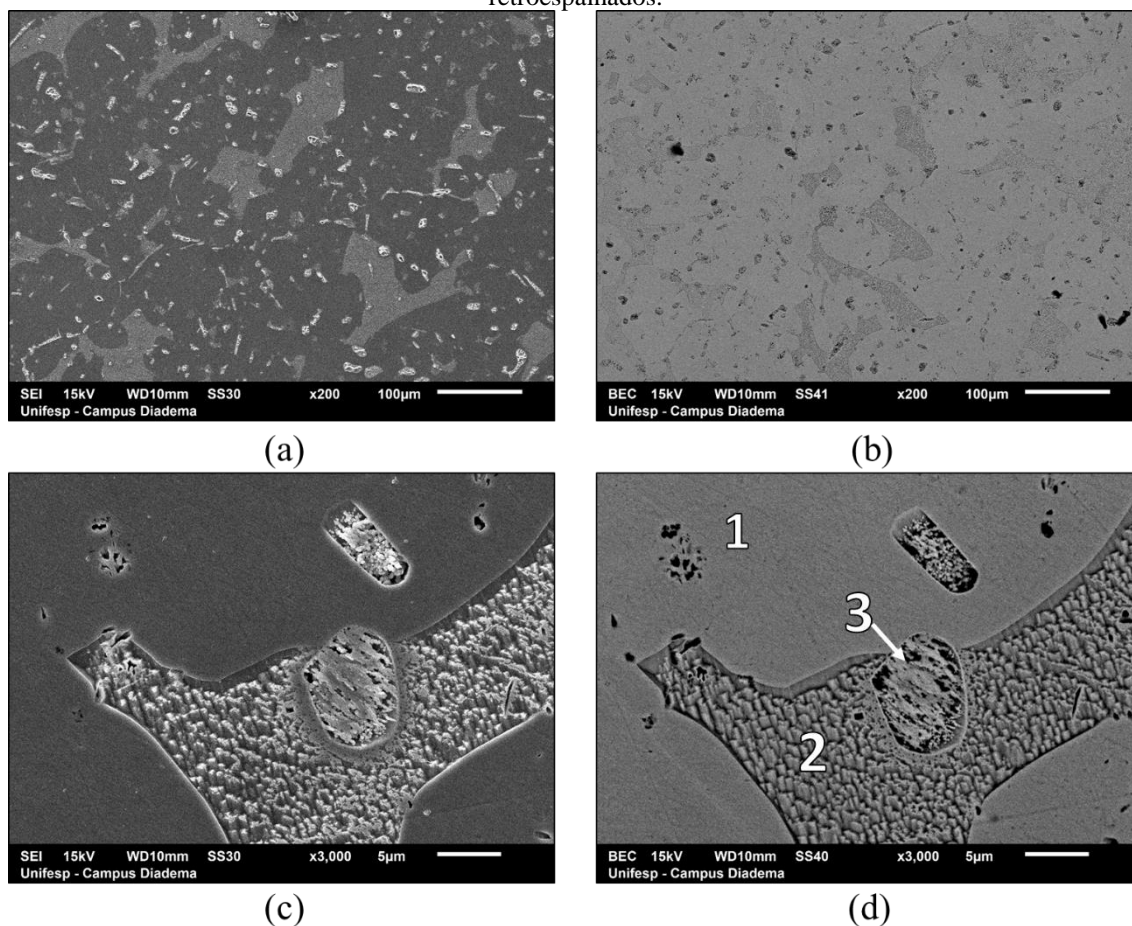
Região	Al (%at.)	Mn (%at.)	Cu (%at.)	Zr (%at.)
1	$11,43 \pm 0,58$	$11,54 \pm 0,21$	$77,03 \pm 0,69$	0,00
2	$15,24 \pm 1,13$	$14,05 \pm 0,51$	$70,71 \pm 1,01$	0,00
3	$2,27 \pm 1,41$	$3,09 \pm 2,21$	$94,21 \pm 3,91$	$0,43 \pm 1,22$

Fonte: (Próprio autor).

A Figura 70 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura de amostras submetidas a têmpera a partir de 900 K. A morfologia encontrada nas micrografias da Figura 70-a e da Figura 70-c são coerentes com as micrografias já apresentadas para a liga

$\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Zr}_{1,6}$. Foram identificadas três regiões, conforme indicado na Figura 70-d. Essas regiões foram avaliadas por EDX e os resultados estão presentes na Tabela 22.

Figura 70 - Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Zr}_{1,6}$ submetidas a têmpera a partir de 900 K utilizando-se: (a)-(c) detector de elétrons secundários e (b)-(d) detector de elétrons retroespalhados.



Fonte: (Próprio autor).

Tabela 22 - Composição obtida para as regiões indicadas na Figura 70-d.

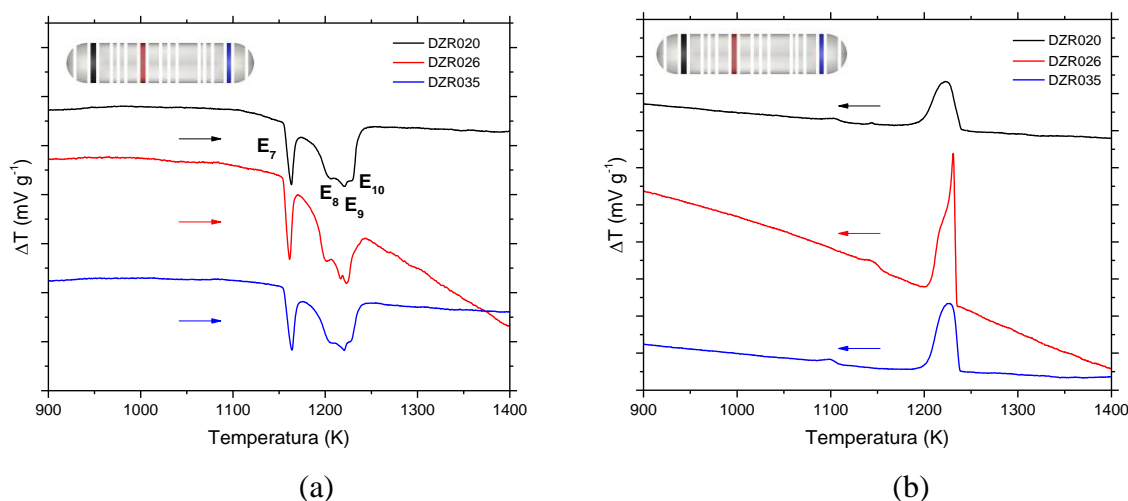
Região	Al (%at.)	Mn (%at.)	Cu (%at.)	Zr (%at.)
1	$11,41 \pm 0,33$	$11,44 \pm 0,31$	$77,15 \pm 0,52$	0,00
2	$13,98 \pm 0,98$	$13,17 \pm 0,35$	$72,83 \pm 1,03$	$0,02 \pm 0,08$
3	$2,33 \pm 2,37$	$3,35 \pm 2,47$	$94,19 \pm 4,4$	$0,12 \pm 0,19$

Fonte: (Próprio autor).

Em relação às amostras submetidas a têmpera a partir de 775 K (veja Tabela 21), os dados da Tabela 22 sugerem que a região 1 não apresentou variações significativas de composição. A região 2, por outro lado, apresentou redução nos teores de Al e Mn e aumento

no teor de Cu, comportamento que corrobora com a hipótese de que fases que apresentam maior teor de Cu são formadas após a transição associada ao evento E₄ e E₅ nas curvas DSC. A região 3 permanece com alto teor de Cu, porém o teor de Zr diminuiu ainda mais nas regiões analisadas. Esse comportamento indica que a quantificação de Zr sofre algum tipo de interferência do Cu, dado que houve uma redução de Zr na região 3, mas não foi observado nenhum aumento de Zr nas demais regiões. Além disso, uma segunda possibilidade pode ser cogitada, o ataque químico, apesar de adequado para revelação das fases com Cu, age preferencialmente no Zr e remove frações maiores desse elemento.

Figura 71 - Curvas DSC obtidas entre 900 e 1400 K para amostras da liga Cu_{72,9}Al_{15,0}Mn_{10,5}Zr_{1,6} durante o (a) aquecimento e (b) resfriamento.



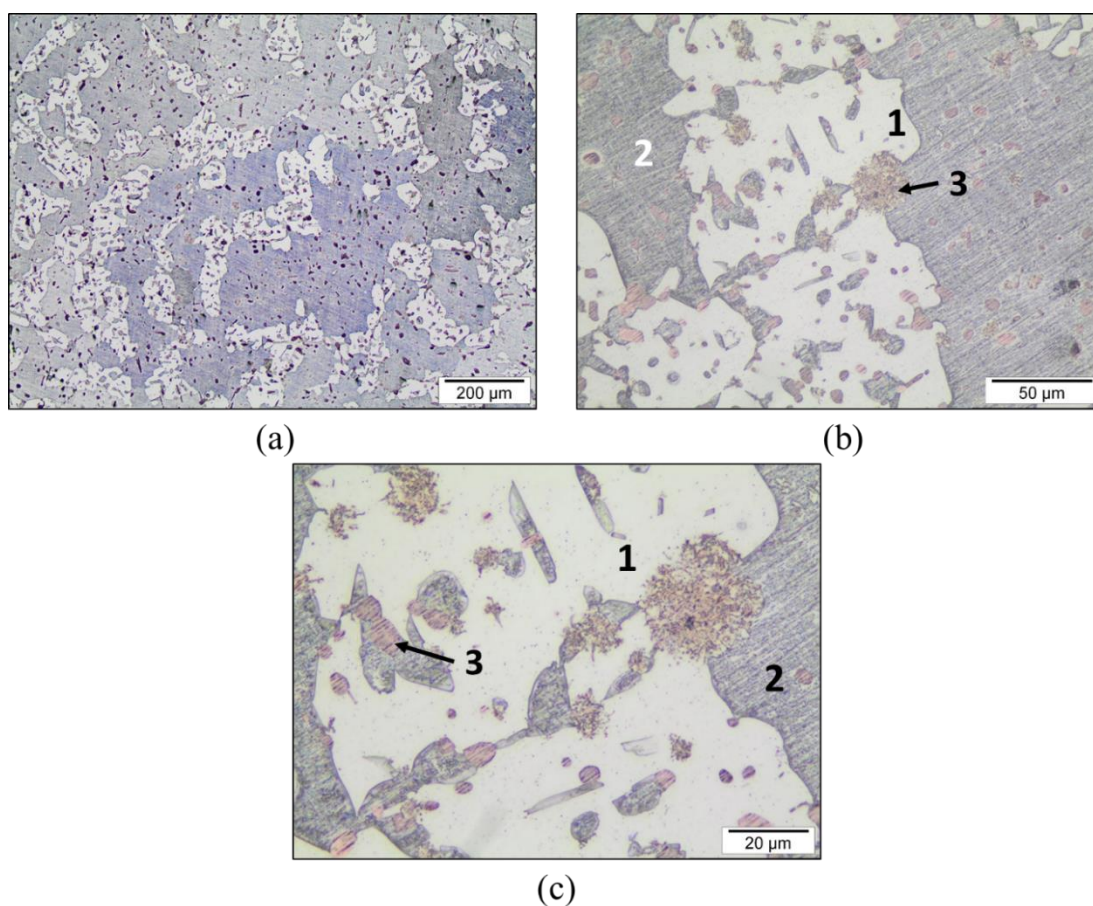
Fonte: (Próprio autor).

As transições acima de 900 K podem ser observadas na Figura 71, onde são apresentadas curvas DTA obtidas a 20 K min⁻¹ para amostras recozidas da liga Cu_{72,9}Al_{15,0}Mn_{10,5}Zr_{1,6} durante o aquecimento (Figura 71-a) e o resfriamento (Figura 71-b). A fusão da liga foi registrada com um comportamento distinto daquele discutido na Figura 17, com a presença de quatro eventos endotérmicos (E₇, E₈, E₉ e E₁₀). Além disso, durante o resfriamento, o evento registrado se comporta próximo ao verificado na Figura 17. Esse comportamento pode indicar que o tarugo da liga Cu_{72,9}Al_{15,0}Mn_{10,5}Zr_{1,6} apresenta microsegregações que são dissolvidas pela fusão do material e explicam a mudança de comportamento. A presença de microsegregações pode ser avaliada por microscopia eletrônica, porém, até o momento nenhum resultado obtido por microscopia eletrônica de varredura indica que isso tenha ocorrido. Para elaborar uma hipótese sobre a sequência de transições de fases

que ocorrem na fusão do material, a microestrutura do material deve ser avaliada quanto ao número e à fração das fases.

A Figura 72 apresenta as micrografias ópticas obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Zr}_{1,6}$ submetidas a têmpera a partir de 1073 K. No intervalo entre 900 K e 1073 K não foram verificadas transições de fases. Portanto, a alteração na fração das fases observadas na Figura 72-a, em relação às amostras submetidas a têmpera a partir de 900 K, é consequência do equilíbrio das fases estáveis neste intervalo em função do aumento da temperatura. A Figura 72-b apresenta detalhes das três regiões encontradas. Conforme já discutido para as condições anteriores, a região 2 pode estar associada à fase $\beta(\text{Cu}_3\text{Al})$, que é majoritária até a fusão do material. A região 1 está associada à fase $\alpha(\text{Cu})$ e é a segunda maior em fração molar. A região 3 pode estar associada com um ou mais compostos intermetálicos entre Cu e Zr, conforme já discutido.

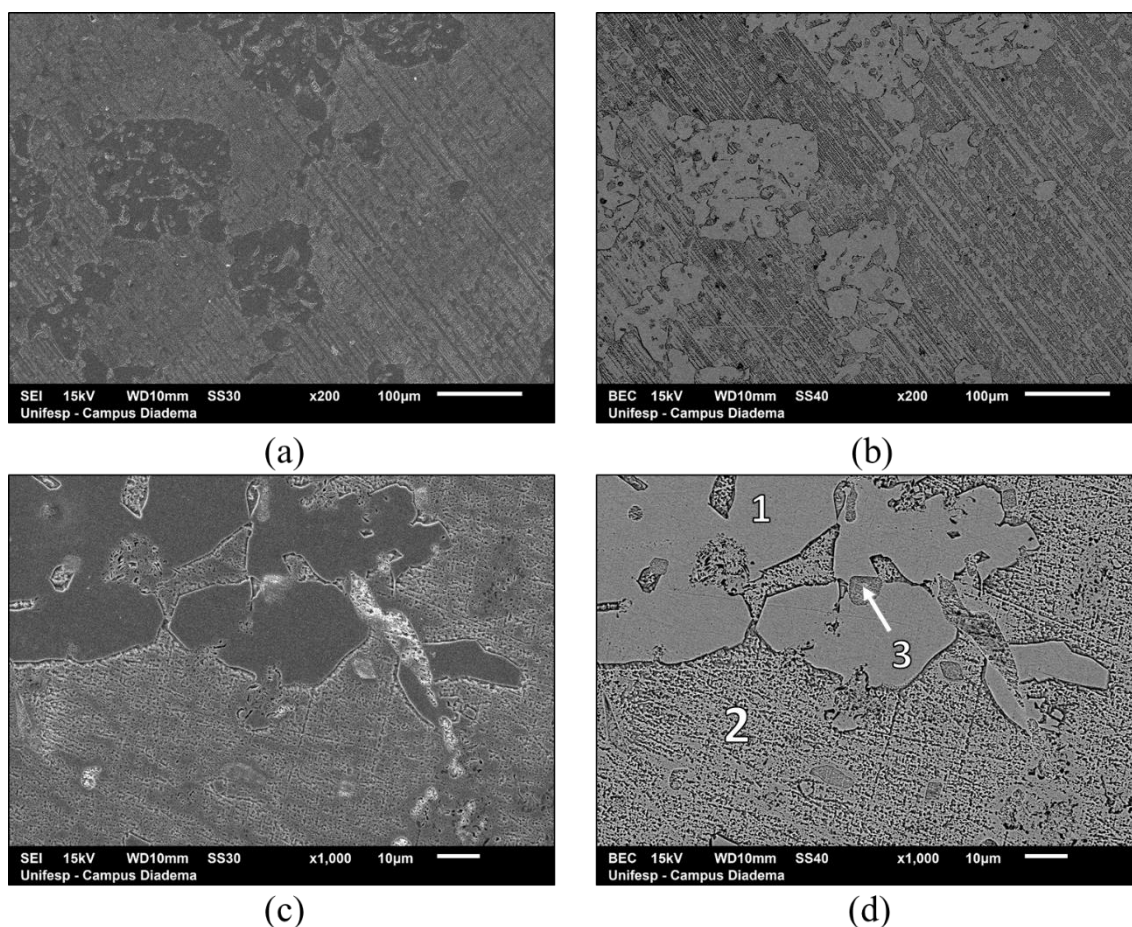
Figura 72 - Micrografias ópticas obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Zr}_{1,6}$ submetidas a têmpera a partir de 1073 K.



Fonte: (Próprio autor).

A Figura 73 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura obtidas para amostras submetidas a têmpera a partir de 1073 K. A microestrutura observada é detalhada na Figura 73-a e na Figura 73-c. Nas imagens não foram encontradas variações significativas de composição que pudessem ser detectadas usando o detector de elétrons retroespalhados, conforme Figura 73-b e Figura 73-d. As três regiões identificadas na Figura 73-d foram analisadas por EDX e os resultados são apresentados na Tabela 23. Em relação às amostras submetidas a têmpera a partir de 900 K (veja Tabela 22), não foram detectadas variações significativas na composição das três regiões analisadas, o que confirma a hipótese de que entre 900 K e 1073 K há apenas uma mudança no equilíbrio entre as fases com o aumento da temperatura. De todo modo, não foram encontradas fases suficientes por microscopia para justificar o comportamento observado durante a fusão nas curvas DSC da Figura 71.

Figura 73 - Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Zr}_{1,6}$ submetidas a têmpera a partir de 1073 K utilizando-se: (a)-(c) detector de elétrons secundários e (b)-(d) detector de elétrons retroespalhados.



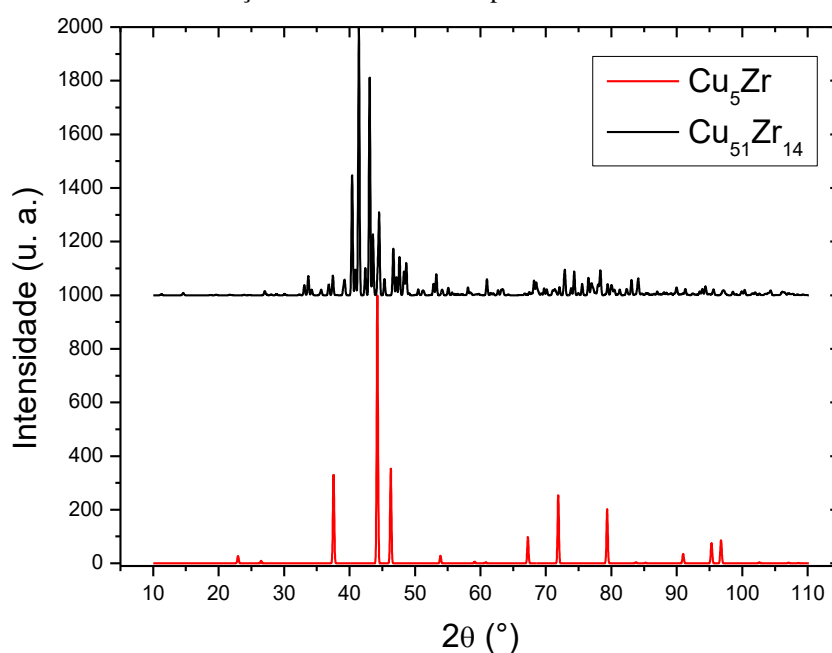
Fonte: (Próprio autor).

Tabela 23 - Composição relativa obtida para as regiões indicadas na Figura 73-d.

Região	Al (%at.)	Mn (%at.)	Cu (%at.)	Zr (%at.)
1	11,45 ± 1,13	11,10 ± 0,52	77,43 ± 1,56	0,02 ± 0,04
2	14,15 ± 2,13	13,49 ± 2,51	72,34 ± 4,57	0,02 ± 0,04
3	2,71 ± 3,23	2,94 ± 2,89	93,95 ± 6,04	0,40 ± 0,20

Fonte: (Próprio autor).

De acordo com os dados levantados nesta seção, a liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Zr}_{1,6}$ sofre cinco transformações no estado sólido e sua fusão ocorre em quatro etapas. A primeira transformação no estado sólido é a ocorrência da transição espinodal ($\beta_1(\text{D0}_3) + \beta_3(\text{L2}_1) \rightarrow \beta_1(\text{D0}_3)$), seguida pela transição magnética da fase $\beta_3(\text{L2}_1)$ remanescente. Acima de 700 K, a liga sofre transições de desordenamento da fase $\beta_1(\text{D0}_3)$ e consumo de soluções sólidas secundárias (T_3 e β_{Mn}). A primeira transição acima de 700 K é descrita por $\alpha + \text{T}_3 + \beta_{\text{Mn}} + \beta_1(\text{D0}_3) \rightarrow \beta(\text{B2}) + \alpha + \beta_{\text{Mn}}$ e a segunda transição por: $\beta(\text{B2}) + \alpha + \beta_{\text{Mn}} \rightarrow \beta(\text{A2}) + \alpha$. A liga passa por quatro eventos de fusão, o segundo associado à fusão da fase α -(Cu) e o quarto referente à fusão da fase β -(Cu_3Al). O primeiro e o terceiro evento de fusão devem estar associados à fusão de compostos intermetálicos. A confirmação destas hipóteses dar-se-á pela comparação dos padrões da Figura 31 e da Figura 74 com os difratogramas da Figura 75.

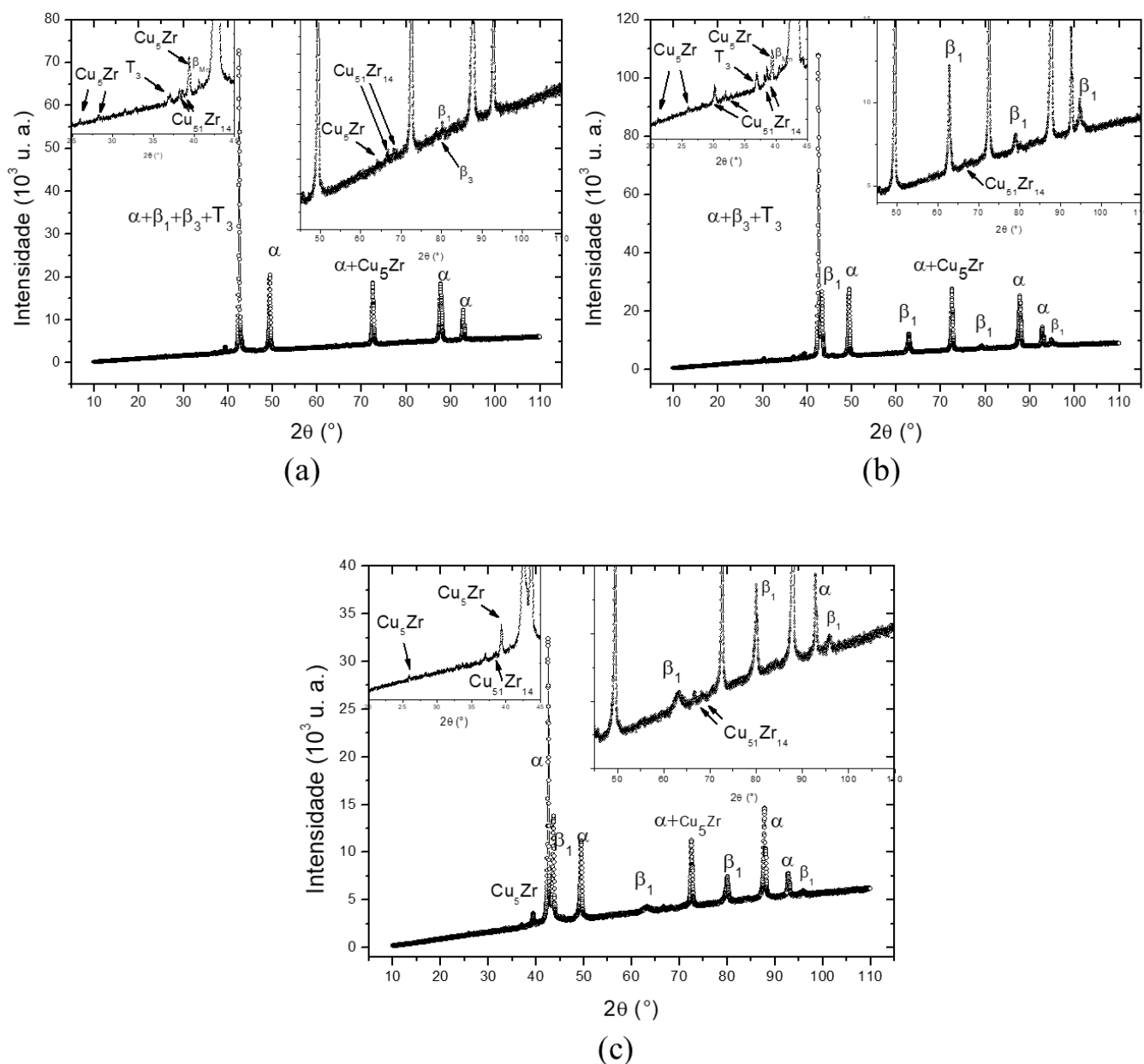
Figura 74 - Padrões de difração de raios X dos compostos intermetálicos Cu_5Zr e $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$.

Fonte: (Próprio autor).

A Figura 74 apresenta os padrões de difração do composto intermetálico Cu_5Zr de grupo espacial $F-43m$ (ICSD 103165) e do composto intermetálico $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ de grupo espacial $P6/m$

(ICSD 629471). Os compostos Cu_5Zr e $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ foram considerados as principais possibilidades para a fase identificada com alto teor de Cu, utilizando-se a técnica de MEV acoplada ao EDX. Além da evidência obtida pelos eventos de fusão da Figura 71 que indicam a possibilidade de dois compostos intermetálicos coexistirem até a fusão do material.

Figura 75 - Difratomogramas obtidos a partir de amostras da liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Zr}_{1,6}$ tratadas por (a) recozimento e posteriormente submetidas a têmpera a partir de (b) 675 K e (c) 1073 K.

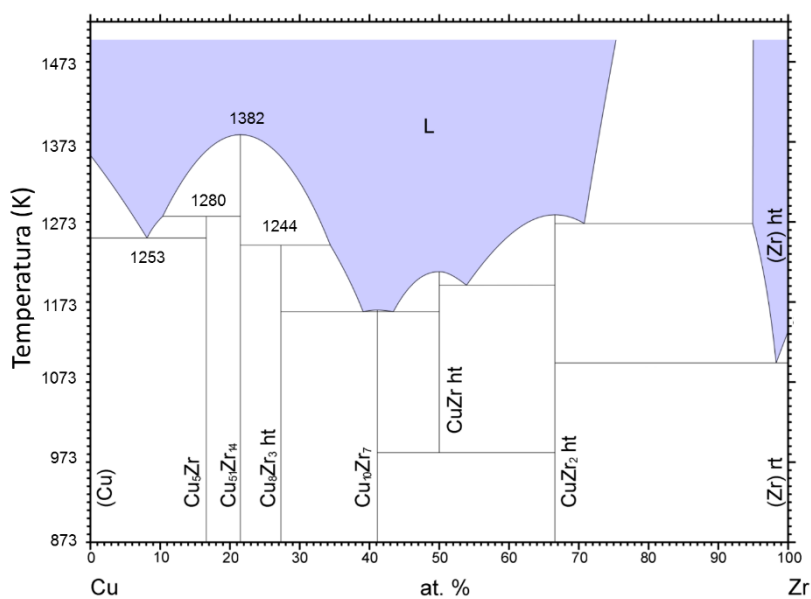


Fonte: (Próprio autor).

A análise dos difratogramas da Figura 75 foi executada de forma similar aos difratogramas discutidos até este momento e corroboram para a hipótese levantada nesta seção. Porém, vale destacar a identificação dos compostos intermetálicos Cu_5Zr e $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$. Estes

compostos intermetálicos devem fundir nos eventos E₇ e E₉ (veja Figura 71) respectivamente, se consideradas as temperaturas de fusão destas fases no sistema Cu-Zr (veja diagrama de fases da Figura 76). A confirmação destes compostos completa a hipótese de transformações de fases e fusão durante o aquecimento. Portanto, diante da discussão elaborada nesta seção e das evidências experimentais, as hipóteses levantadas podem ser aceitas até que novas evidências experimentais sugiram modificações na sequência de transições de fases proposta.

Figura 76 – Diagrama de fases do sistema Cu-Zr (adaptado pelo autor).

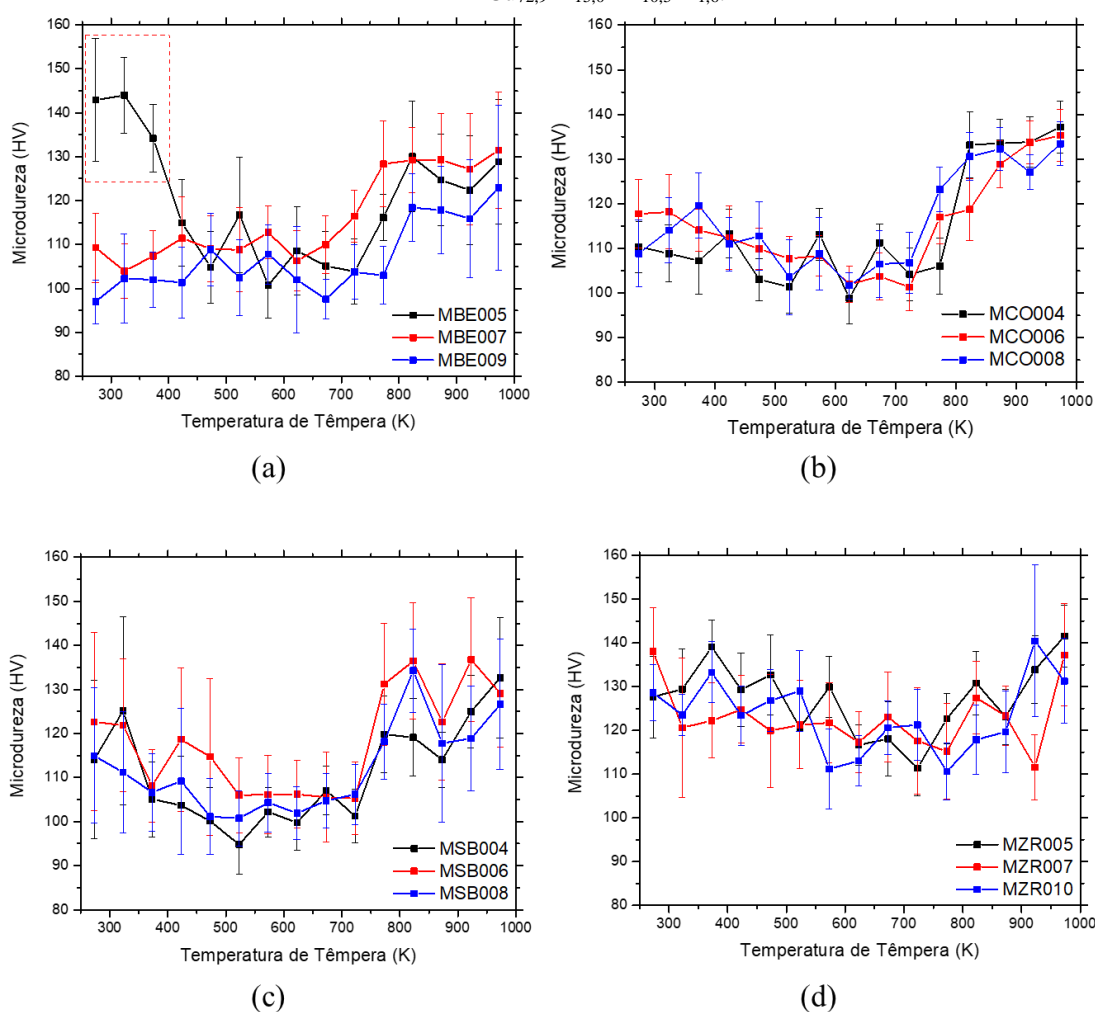


Fonte: (Turchanin, Agraval e Abdulov, 2008).

4.4 Variação da microdureza das ligas com a temperatura de têmpera

As transformações de fases nas ligas quaternárias foram também estudadas pela variação de microdureza em função da temperatura de têmpera. As curvas isocrônicas obtidas neste trabalho apresentam-se na Figura 77. A variação de microdureza foi monitorada em três amostras, representadas pela média de 20 indentações acompanhada do desvio padrão em cada temperatura de tratamento térmico. O comportamento observado nas amostras de $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$ (Figura 77-a) é praticamente o mesmo, com exceção dos dados obtidos para a amostra MBE005 até 373 K. Nas curvas isocrônicas de microdureza obtidas para as ligas $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Co}_{1,6}$ (Figura 77-b), $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$ (Figura 77-c) e $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Zr}_{1,6}$ (Figura 77-d) não foram encontradas diferenças significativas entre as médias das três amostras analisadas.

Figura 77 - Curvas isocrônicas de variação da microdureza em função da temperatura de têmpera para amostras das ligas (a) $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$, (b) $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Co}_{1,6}$, (c) $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$ e (d) $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Zr}_{1,6}$.

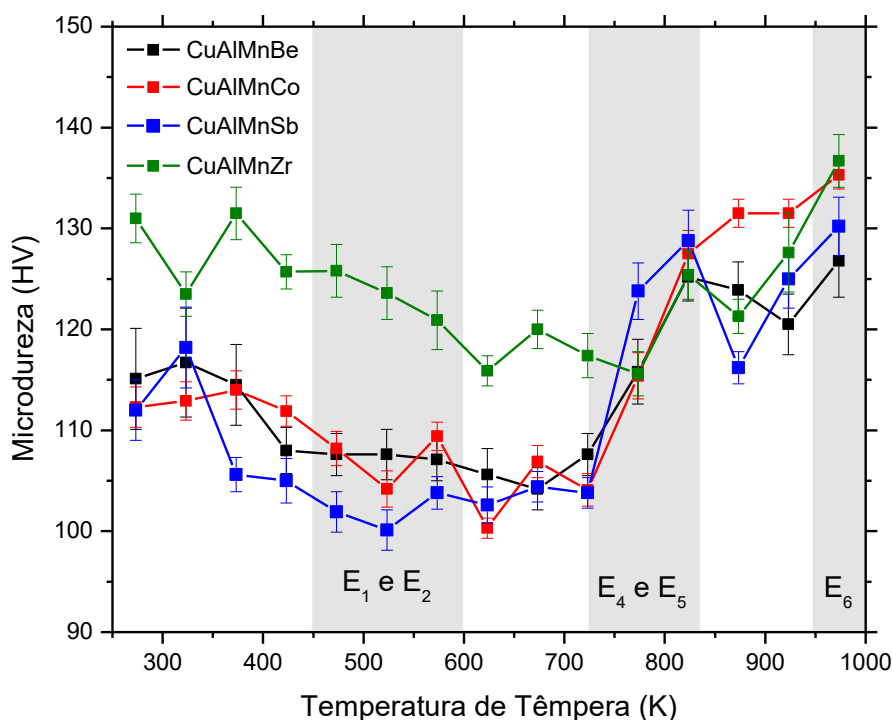


Fonte: (Próprio autor).

As medidas de microdureza foram obtidas preferencialmente nos grãos de fase α , no entanto, não há um controle perfeito sobre as fases que são atingidas pela indentação (considerando que a seleção da região é realizada em duas dimensões e a indentação também ocorre também em profundidade). Uma das hipóteses que podem explicar as variações experimentais decorre da obtenção de medidas em fases diferentes da fase α , considerando a dificuldade técnica mencionada. Além disso, dentre as ligas estudadas, amostras de $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$ foram as que apresentaram maior fração de fase β . Caso a indentação atinja a fase β , naturalmente os valores registrados sobre essa interferência podem deslocar a média de microdureza, promovendo também um aumento na dispersão dos dados.

Os valores para as três amostras de cada liga foram tratados como um conjunto único, dado que não existem evidências experimentais que justifiquem variações significativas na amostragem. Considerando que para cada temperatura de tratamento foram obtidas 60 indentações, as amostras foram tratadas considerando uma distribuição normal, intervalo de confiança de 95% e *Boxplot* para eliminação de *outliers*. Os dados obtidos após o tratamento estatístico apresentam-se na Figura 78.

Figura 78 - Curvas isocrônicas de variação da microdureza em função da temperatura de têmpera para amostras das ligas estudadas com seus respectivos intervalos de confiança (95%).



Fonte: (Próprio autor).

As curvas isocrônicas de microdureza das ligas estudadas apresentaram comportamento muito similar. De modo geral, os valores de microdureza mantiveram-se próximos a 110 HV

até 700 K e aumentaram até valores próximos de 130 HV após tratamento térmico a partir de 973 K. As amostras de Zr_{Liga} apresentaram um perfil isocrônico distinto do encontrado para as demais ligas estudadas. Neste caso, os valores já iniciaram a 130 HV e aumentaram até valores próximos de 140 HV. Esse resultado pode indicar que a presença de compostos intermetálicos de Zr provoca um aumento na microdureza da fase α , ou ainda, que o Zr estabiliza em baixas temperaturas, as fases de alta temperatura.

O aumento da temperatura de tratamento, aumenta a fração de fases ordenadas formadas a partir do $\beta(A2)$ durante a têmpera, em função das transições identificadas nos eventos E_4 e E_5 das curvas DSC discutidas. A presença dessas fases ordenadas, formadas a partir de $\beta(A2)$, pode estar associada ao aumento da microdureza observado na fase α . Por outro lado, as medidas de microdureza não sofrem efeitos significativos das transições relacionadas com os eventos E_1 , E_2 e E_3 , apenas uma leve redução nos valores médios de microdureza. Isso pode indicar que a difusão de Mn causada pela transição espinodal, altera a composição química da fase α e reduz os valores de microdureza observados. Em todo caso, como a fase α foi objeto desta análise e as principais transições ocorrem nas demais fases do sistema, não foram observadas variações coerentes com a intensidade dos eventos térmicos obtidos por DSC. Vale citar que amostras de $Cu_{72,9}Al_{15,0}Mn_{10,5}Co_{1,6}$, cuja variação de entalpia dos eventos E_4 e E_5 foi a menor dentre as ligas estudadas, apresentaram variações de microdureza iguais ou superiores às observadas para as demais ligas. Portanto, as medidas de microdureza sugerem variações no comportamento da fase α , que podem estar associadas a alterações químicas e/ou estruturais da fase (tamanho de cristalito, tensão na rede...). Porém, não fornecem informações suficientes para uma correlação com o efeito do quarto elemento de liga na intensidade das transformações de fases.

4.5 Efeito dos elementos de liga sobre as transformações de fase

Agora que as transformações de fases das ligas $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$, $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Co}_{1,6}$, $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$ e $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Zr}_{1,6}$ foram discutidas, pode-se avaliar o efeito destes elementos sobre a transição espinodal, formação de compostos intermetálicos e as transições de alta temperatura. Assim como os dados deste trabalho podem ser comparados com trabalhos realizados anteriormente pelos próprios autores. A discussão nas últimas seções desta dissertação se debruçará sobre esses e outros tópicos.

Um passo importante para iniciar essa discussão está na avaliação das propriedades dos elementos de liga envolvidos neste trabalho e nos trabalhos citados na Seção 1.4.1 (veja página 10). A Tabela 24 apresenta a variação de raio atômico e eletronegatividade em relação aos elementos Cu, Al e Mn. Note que a diferença de raio atômico é dada em porcentagem com base nos elementos destacados em negrito na horizontal. Por exemplo, o valor em vermelho na Tabela 24 foi calculado pela divisão do módulo da diferença de raio atômico entre Cu e Be pelo raio atômico do Cu. Os valores de **raio atômico calculado** e **eletronegatividade de Pauli** para os elementos de liga foram obtidos da literatura (Winter, 2018). Essas informações serão úteis na discussão que será apresentada nas seções seguintes.

Tabela 24 - Variação percentual em módulo entre os raios atômicos calculados ($\Delta\delta$) e variação de eletronegatividade de Pauli em módulo ($\Delta\chi$) dos elementos estudados em relação ao Cu, Al e Mn.

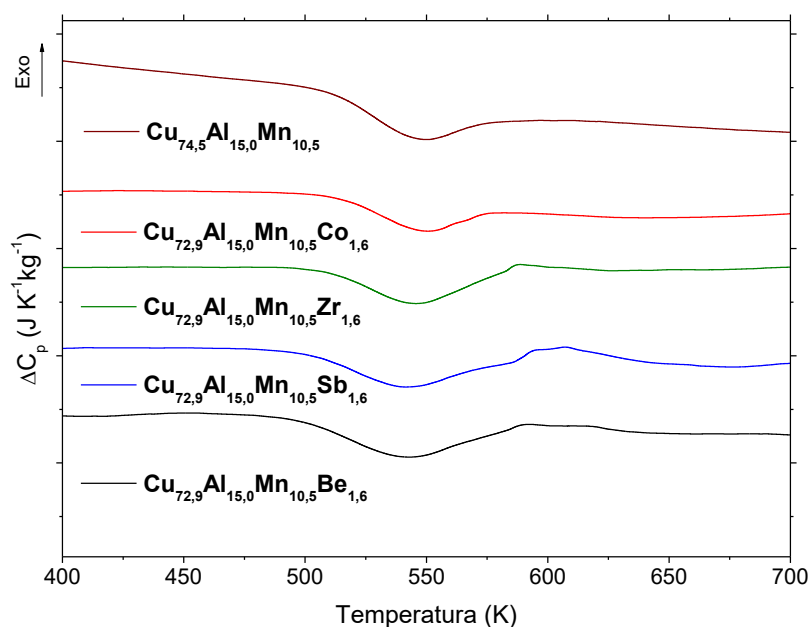
Elemento de Liga X	Z	Propriedade	Cu	Al	Mn
Be	4	$\Delta\delta$ (%)	22,76	5,08	30,43
		$\Delta\chi$	0,33	0,04	0,02
Al	13	$\Delta\delta$ (%)	18,62	0,00	26,71
		$\Delta\chi$	0,29	0,00	0,06
Mn	25	$\Delta\delta$ (%)	11,03	36,44	0,00
		$\Delta\chi$	0,35	0,06	0,00
Co	27	$\Delta\delta$ (%)	4,83	28,81	5,59
		$\Delta\chi$	0,02	0,27	0,33
Cu	29	$\Delta\delta$ (%)	0,00	22,88	9,94
		$\Delta\chi$	0,00	0,29	0,35
Ga	31	$\Delta\delta$ (%)	6,21	15,25	15,53
		$\Delta\chi$	0,09	0,20	0,26
Zr	40	$\Delta\delta$ (%)	42,07	74,58	27,95
		$\Delta\chi$	0,57	0,28	0,22
Ag	47	$\Delta\delta$ (%)	13,79	39,83	2,48
		$\Delta\chi$	0,03	0,32	0,38
Sb	51	$\Delta\delta$ (%)	8,28	12,71	17,39
		$\Delta\chi$	0,15	0,44	0,50
Gd	64	$\Delta\delta$ (%)	60,69	97,46	44,72
		$\Delta\chi$	0,70	0,41	0,35

Fonte: (Próprio autor).

4.5.1 Transição Espinodal

A Figura 79 permite verificar o intervalo de ocorrência da transição espinodal nas ligas estudadas, notam-se variações sutis na intensidade e no perfil das curvas. Como já discutido na Seção 4.3, os eventos encontrados neste intervalo ocorrem próximos ao intervalo de temperatura de ocorrência da temperatura de Curie destas ligas, conforme medidas de magnetização apresentadas na Figura 80. Considerando dados da literatura (Bouchard e Thomas, 1976; Kainuma *et al.*, 1998), o comportamento observado nas medidas de magnetização e nas micrografias ópticas justificam a atribuição da transição espinodal $\beta_1 + \beta_3 \rightarrow \beta_1$ e da transição magnética $\beta_3(\text{ferromagnética}) \rightarrow \beta_3(\text{paramagnética})$.

Figura 79 – Curvas DSC obtidas a para amostras recozidas das ligas $\text{Cu}_{74,5}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}$ (Silva, 2016) e $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{X}_{1,6}$.



Fonte: (Próprio autor).

A variação de entalpia é uma medida quantitativa das variações observadas nos eventos constatados na Figura 79, os valores obtidos para as ligas estudadas neste trabalho e no trabalho desenvolvido por Silva (2016) apresentam-se na Tabela 25. Em resumo, a ocorrência da decomposição espinodal aumenta de intensidade pela presença de Be e Gd, mas reduz na presença de Co como quarto elemento de liga. Os demais elementos parecem não influenciar a decomposição espinodal. A redução da decomposição espinodal pela presença de Co era esperada, assim como o aumento provocado pela adição de Be. Como citado anteriormente, a presença de Co promove a formação do composto intermetálico CoAl e, conseqüentemente, diminui a disponibilidade de Al para a formação das fases β_3 e β_1 . O Be, no entanto, aumenta a fração de fase β_1 e β_3 , como constatado na discussão da Seção 4.3.1. O Gd por outro lado, não

promove variações significativas no comportamento da liga pela precipitação de fases ricas em Gd e Cu (Silva, 2016). No entanto, a presença desses precipitados deve aumentar a energia necessária para que os processos difusivos ocorram durante a decomposição espinodal, o que justificaria o aumento na variação de entalpia desta transição. Uma segunda hipótese ainda pode ser elaborada para a adição de Gd. Considerando as diferenças de propriedades atômicas apresentadas na Tabela 24, o átomo de Gd não pode atuar substitucionalmente em sítios dos demais elementos que compõem a liga. Porém, a diferença de eletronegatividade favorece a formação de compostos intermetálicos preferencialmente com Cu. A formação desses compostos intermetálicos entre Gd e Cu aumenta a disponibilidade de Al para formação de outras espécies, incluindo as espécies envolvidas com a decomposição espinodal. Essa hipótese implica no aumento da fração da fase $\beta_3(\text{Cu}_2\text{AlMn})$, o que justificaria o aumento na variação de entalpia entre 500 e 600 K.

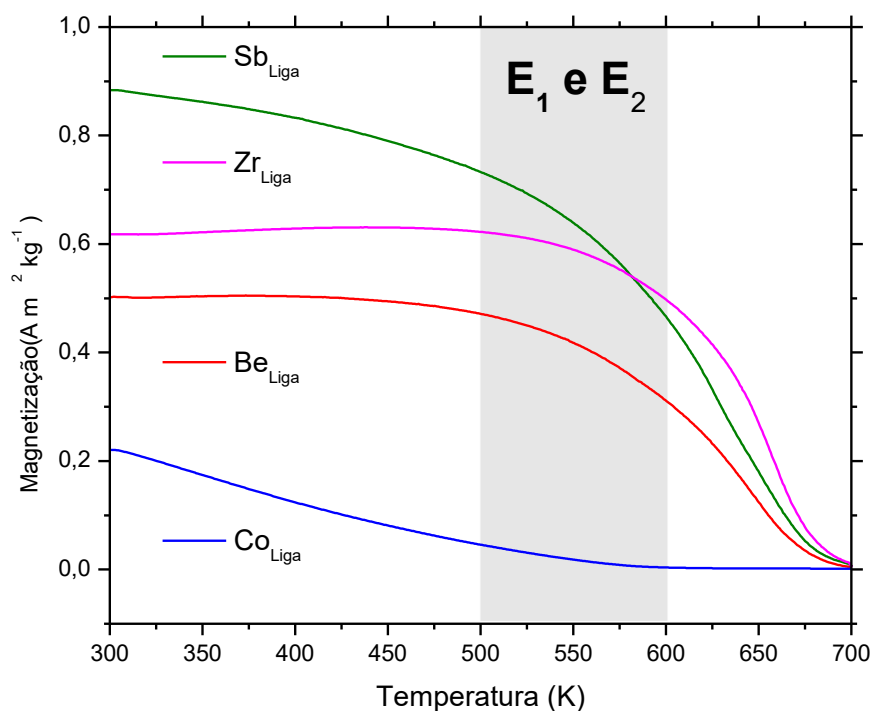
No entanto, as variações de entalpia não implicam necessariamente em magnetizações de saturação diretamente proporcionais, dada à existência de reações paralelas, como na liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$. A Figura 81 apresenta as curvas de magnetização em função do campo para as ligas estudadas neste trabalho. Como esperado, a maior magnetização de saturação foi obtida para a liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$ (dado que este elemento aumenta fração relativa das soluções ordenadas da liga) e, a liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Co}_{1,6}$ apresentou a menor magnetização de saturação. A liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$ apresentou magnetização próxima da liga com adição de Be devido à presença da fase ferromagnética $\text{Mn}_{1,1}\text{Sb}$, que sofre transição magnética por uma mudança estrutural, o que não aumenta expressivamente o valor da entalpia de transição no intervalo. A adição de Zr, por outro lado, promoveu uma magnetização de saturação coerente com a observada na liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Co}_{1,6}$, se comparados os valores de entalpia.

Tabela 25 – Valores de entalpia de transição obtidos para as ligas estudadas no intervalo situado entre 400 e 700 K, conforme eventos identificados na Figura 79.

Composição Nominal	$\Delta H \text{ (J g}^{-1}\text{)}$ *	Fonte
$\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}$	$4,8 \pm 1,2$	(Silva, 2016)
$\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Ag}_{1,6}$	$4,6 \pm 0,5$	(Silva, 2016)
$\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$	$5,8 \pm 1,8$	Próprio autor
$\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Co}_{1,6}$	$2,7 \pm 0,6$	Próprio autor
$\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Ga}_{1,6}$	$4,8 \pm 0,7$	(Silva, 2016)
$\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Gd}_{1,6}$	$6,4 \pm 0,8$	(Silva, 2016)
$\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$	$4,8 \pm 1,5$	Próprio autor
$\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Zr}_{1,6}$	$4,3 \pm 1,1$	Próprio autor

*valores com intervalo de confiança de 95%; Fonte: (Próprio autor).

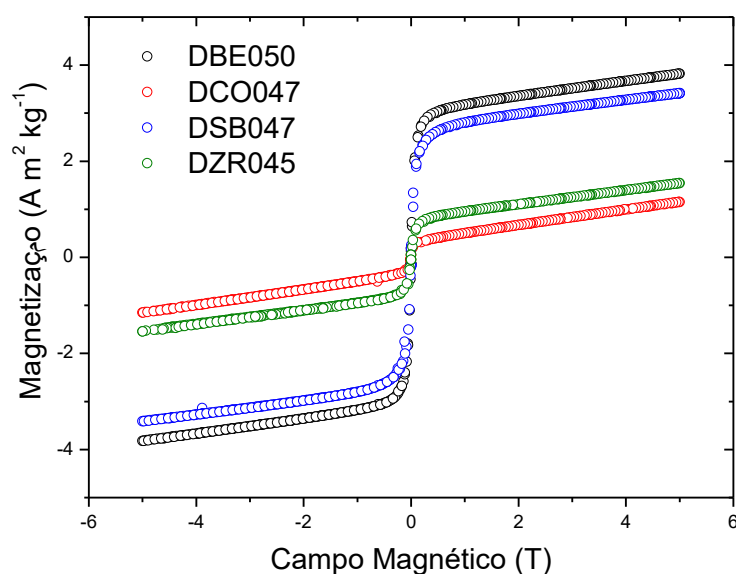
Figura 80. Curvas de magnetização em função da temperatura para amostras inicialmente recozidas das ligas estudadas. O retângulo verde indica o intervalo de ocorrência dos eventos E_1 e E_2 da Figura 86.



Fonte: (Próprio autor).

Portanto, o desenvolvimento de materiais magnéticos pela adição de elementos de liga ao sistema Cu-Al-Mn deve considerar a presença de novos compostos intermetálicos, assim como o efeito do quarto elemento de liga sobre o equilíbrio e sobre a cinética de transformações de fases. As discussões das seções seguintes fornecerão informações úteis neste contexto.

Figura 81 – Curvas de magnetização em função do campo obtidas a 300 K para amostras recozidas das ligas $Cu_{72,9}Al_{15,0}Mn_{10,5}X_{1,6}$.

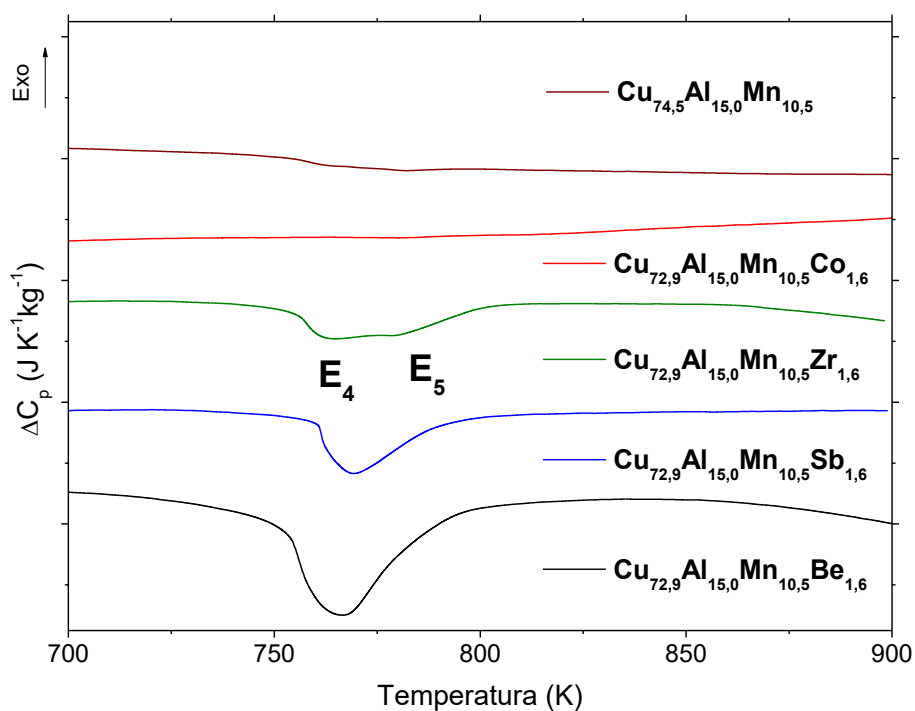


Fonte: (Próprio autor).

4.5.2 Transições de alta temperatura e Compostos intermetálicos

A Figura 82 apresenta as curvas DSC obtidas no intervalo de 700 a 900 K para as ligas estudadas. Os valores de variação de entalpia neste intervalo apresentam-se na Tabela 26. De acordo com estes dados, a substituição de 1,6% at. de Cu por Be, Co, Sb e Zr promove variações na entalpia de transição dos eventos E₄ e E₅.

Figura 82 - Curvas DSC obtidas a para amostras recozidas das ligas Cu_{74,5}Al_{15,0}Mn_{10,5} (Silva, 2016) e Cu_{72,9}Al_{15,0}Mn_{10,5}X_{1,6} no intervalo de 700 a 900 K.



Fonte: (Próprio autor).

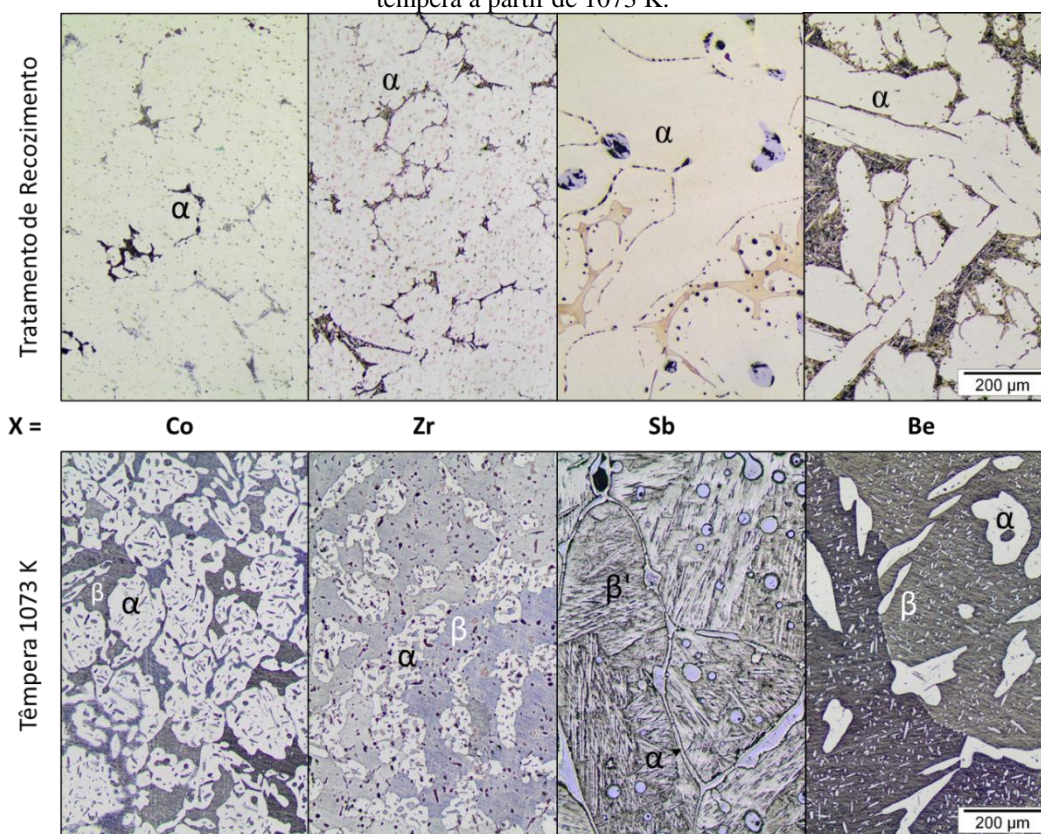
Tabela 26 - Variação de entalpia para os eventos observados na Figura 86 e obtidas por Silva (2016).

Composição Nominal	ΔH (J g ⁻¹) *	Fonte
Cu _{72,9} Al _{15,0} Mn _{10,5}	0,5 ± 0,2	(Silva, 2016)
Cu _{72,9} Al _{15,0} Mn _{10,5} Ag _{1,6}	3,1 ± 0,2	(Silva, 2016)
Cu _{72,9} Al _{15,0} Mn _{10,5} Be _{1,6}	5,0 ± 3,1	Próprio autor
Cu _{72,9} Al _{15,0} Mn _{10,5} Co _{1,6}	-	Próprio autor
Cu _{72,9} Al _{15,0} Mn _{10,5} Ga _{1,6}	11,2 ± 3,2	(Silva, 2016)
Cu _{72,9} Al _{15,0} Mn _{10,5} Gd _{1,6}	1,2 ± 0,3	(Silva, 2016)
Cu _{72,9} Al _{15,0} Mn _{10,5} Sb _{1,6}	1,5 ± 0,3	Próprio autor
Cu _{72,9} Al _{15,0} Mn _{10,5} Zr _{1,6}	1,8 ± 0,4	Próprio autor

*valores com intervalo de confiança de 95%. Fonte: (Próprio autor).

Conforme Figura 83, após o tratamento de recozimento, nota-se a presença majoritária da fase α em todas as ligas estudadas. Durante o aquecimento, as ligas recozidas sofrem as transições magnéticas anteriormente mencionadas e aquelas associadas aos eventos E₄ e E₅ em torno de 775 K. Micrografias ópticas obtidas de amostras tratadas termicamente a partir de 1073 K (Figura 83) indicam que após os eventos E₄ e E₅ há uma alteração nas fases situadas entre os grãos de fase α . Para a liga Cu_{74,5}Al_{15,0}Mn_{10,5} (Silva, 2016), esta alteração também foi verificada e atribuída às transições $\alpha + T_3 + \beta_{Mn} + \beta_1 \rightarrow \beta(B2) + \alpha + \beta_{Mn}$ e $\beta(B2) + \alpha + \beta_{Mn} \rightarrow \beta(A2) + \alpha$ (Bouchard e Thomas, 1976; Kainuma *et al.*, 1998). A variação na microestrutura após os eventos observados entre 700 e 800 K seguiu o mesmo padrão nas ligas estudadas, exceto para amostras da liga Cu_{72,9}Al_{15,0}Mn_{10,5}Sb_{1,6} que apresentaram microestrutura característica da fase martensítica (veja Figura 83).

Figura 83 - Micrografias ópticas obtidas para as ligas Cu_{72,9}Al_{15,0}Mn_{10,5}X_{1,6} após tratamento de recozimento e têmpera a partir de 1073 K.

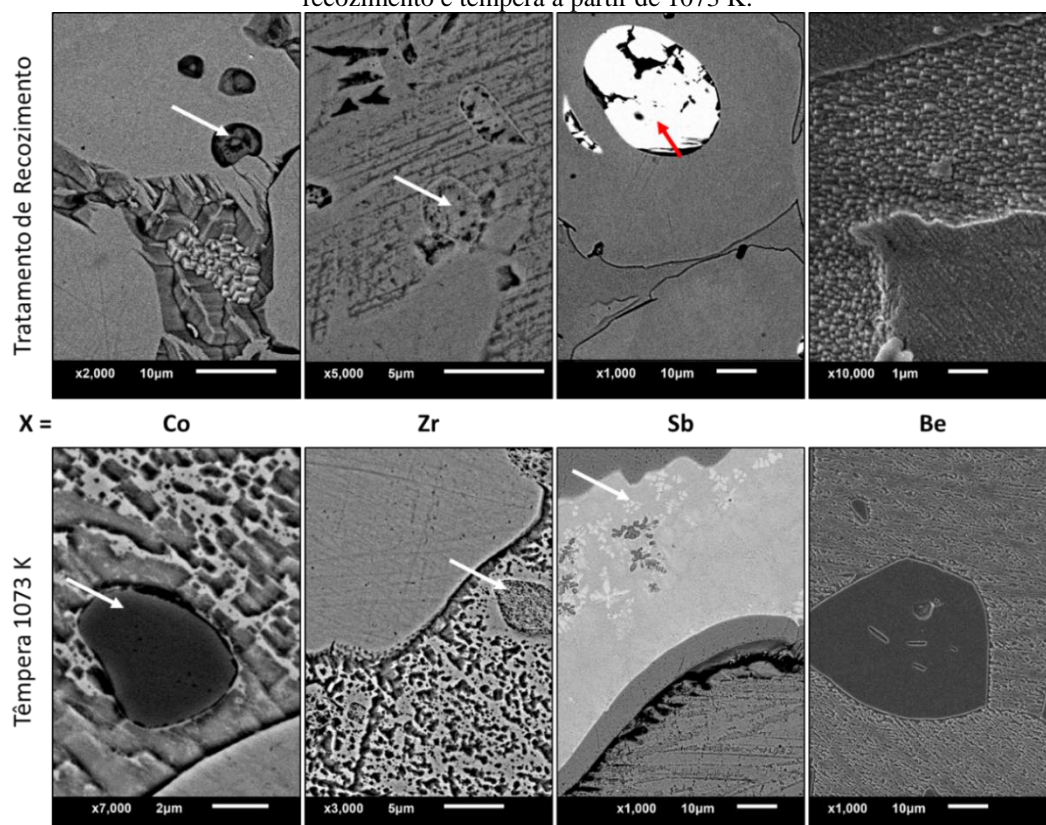


Fonte: (Próprio autor).

Na liga Cu_{72,9}Al_{15,0}Mn_{10,5}Be_{1,6}, o Be adicionado se dissolve nas fases α e β devido à similaridade nas propriedades do Be e do Al, conforme Tabela 24. Por outro lado, os elementos Co, Sb e Zr quando adicionados na mesma concentração não se dissolvem completamente e a presença dos compostos intermetálicos CoAl, Mn_{1,1}Sb, Cu₅Zr e Cu₅1Zr₁₄ foi confirmada por MEV (Figura 84) e pelos resultados de DRX discutidos na Seção 4.3. Como consequência da

presença destes compostos, novos eventos de fusão foram observados para estas ligas. Outras evidências, tais como formação de solução sólida e compostos intermetálicos, sugerem que a diferença nas propriedades apresentadas na Tabela 24 interferem não só na fusão do material, mas também no equilíbrio e nas transformações de fases.

Figura 84 - Micrografias eletrônicas de varredura obtidas, de amostras das ligas estudadas, após tratamento de recozimento e têmpera a partir de 1073 K.



Fonte: (Próprio autor).

A principal diferença entre Co e Cu é o raio atômico. Logo, nos compostos formados entre Co-Al e Cu-Al, uma maior diferença de raios atômicos parece favorecer a formação de compostos intermetálicos. Um ponto que reforça essa hipótese é a adição de Sb à liga ternária. O Sb forma um composto intermetálico com o Mn e, de acordo com a Tabela 24, o par Sb-Mn apresenta a maior diferença de eletronegatividade e a maior diferença de raio atômico dentre os elementos que compõem a liga. O Zr apesar de apresentar uma grande diferença de raio atômico com o Al, aparentemente forma um composto com Cu. Isto ocorre porque a diferença de eletronegatividade com o Cu é o dobro da diferença de eletronegatividade com o Al. Portanto, existem indícios de que há uma dependência das interações estabelecidas na liga, com a eletronegatividade e com o raio atômico, apesar de ainda não ser evidente o peso de cada uma dessas propriedades nas ligas aqui estudadas.

A influência da interação entre Co e Al se estende aos demais compostos intermetálicos e soluções sólidas. Para amostras de $\text{Cu}_{74,5}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}$, transições entre 700 e 800 K (veja Figura 82) associadas a compostos entre Cu e Al são previstas, conforme já discutido. Apesar disso, a fração dos compostos entre Cu e Al é reduzida pela adição de Co e eventos entre 700 e 800 K praticamente não são observados. A entalpia das transições associadas aos eventos endotérmicos entre 700 e 800 K diminui com a adição de Co e aumenta com as adições de Gd, Sb, Zr, Ag, Be e Ga em relação à liga sem adição de um quarto elemento, nessa sequência. Considerando que as transições neste intervalo são as mesmas que aquelas observadas na liga ternária, a variação de entalpia nesse intervalo está associada à capacidade do quarto elemento em criar condições que influenciem na formação de fases entre Cu e Al, incluindo em sua capacidade de substituir esses elementos sem alterar as características da fase. As ligas com Ga e Be apresentaram as maiores diferenças de entalpia nos eventos entre 700 K e 800 K. O Ga não apresenta diferenças de raio atômico e eletronegatividade suficientes para formar compostos intermetálicos com os elementos da liga ternária, mas possui ótimas características para substituir o Cu e o Al. O Be, por outro lado, pode substituir muito bem o Al. De todo modo, é evidente que existe uma relação entre as propriedades e o comportamento observado, mas essa relação não é trivial.

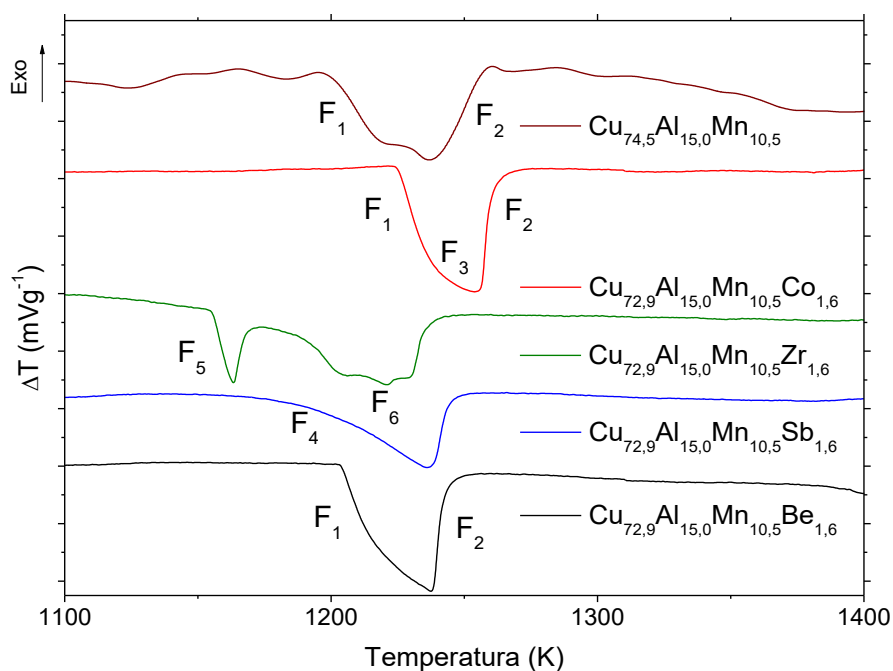
4.5.3 Efeitos sobre a temperatura de fusão

A Figura 85 apresenta os eventos de fusão já discutidos na Seção 4.3. Em relação à liga ternária, com exceção do Co, as adições do quarto elemento de liga promoveram redução na temperatura de início da fusão. Variações no intervalo das transições de fases podem ter origem cinética e termodinâmica. As variações cinéticas são normalmente associadas à largura do pico e ao número de etapas envolvidas na transição. A adição de Zr, claramente mostra a inclusão de novos eventos à fusão do material. Já a adição de Sb, aumenta a largura do pico e indica alterações cinéticas na fusão. Reduções na temperatura de fusão de ligas metálicas estão geralmente associadas ao aumento da entropia de mistura do sistema. Considerando a equação fundamental da termodinâmica que estabelece que à pressão constante a variação da energia de Gibbs pela temperatura é igual ao negativo do valor da entropia (McQuarrie e Simon, 1997):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

Constata-se que o aumento na entropia do sistema leva à redução mais acentuada da energia de Gibbs com o aumento da temperatura. Essa variação na entropia, reduz os valores observados para a curva de energia de Gibbs do líquido em função da temperatura, de forma mais acentuada do que em relação à curva do sólido. Logo, se a entropia de uma liga aumenta (como é esperado pela adição de um elemento de liga), espera-se que a temperatura de fusão do material diminua. Constata-se que a adição de Sb e Zr leva à formação de novos compostos que permanecem estáveis até a fusão do material, dando origem a novos eventos de fusão. Porém, os elementos Sb e Zr pouco se dissolvem nas fases α -(Cu) e β -(Al₂). O Zr, por formar fases com Cu, aproxima os teores de Cu, Al e Mn e aumenta a entropia de mistura das demais fases do sistema, o que diminui a temperatura de fusão dessas fases. O Sb interage preferencialmente com o Mn, a redução de Mn nas demais fases não modifica a entropia de mistura tanto quanto reduções de Cu e as temperaturas de fusão das fases α -(Cu) e β -(Al₂) devem ser próximas da liga ternária, como observado.

Figura 85 - Curvas DTA obtidas no intervalo de 1100 a 1400 K para amostras das ligas estudadas e para a liga $\text{Cu}_{74,5}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}$ obtida da literatura (Silva, 2016).



Fonte: (Próprio autor).

Por outro lado, a adição de Be pouco modifica o intervalo de fusão, isso indica que há uma compensação de entalpia do aumento da entropia causado pelo Be nas fases α -(Cu) e β -(Al₂). Como citado anteriormente, o Be pode facilmente substituir o Al nos compostos intermetálicos entre Cu e Al. A diferença de eletronegatividade no par Be-Cu é maior do que no par Al-Cu, conforme Tabela 24. A diferença causada pela presença do Be é pequena,

suficiente apenas para compensar a variação entrópica, sem elevar a temperatura de fusão. A adição de Co promove um aumento na temperatura de fusão do material. Como já discutido, o Co forma compostos intermetálicos com o Al, mas também se dissolve em pequenas proporções nas fases α -(Cu) e β -(Al₂). Considerando que a formação de compostos intermetálicos de Co e Al diminui a entropia de mistura pela redução de Al nas demais fases, um aumento na temperatura de fusão das fases α -(Cu) e β -(Al₂) é justificado.

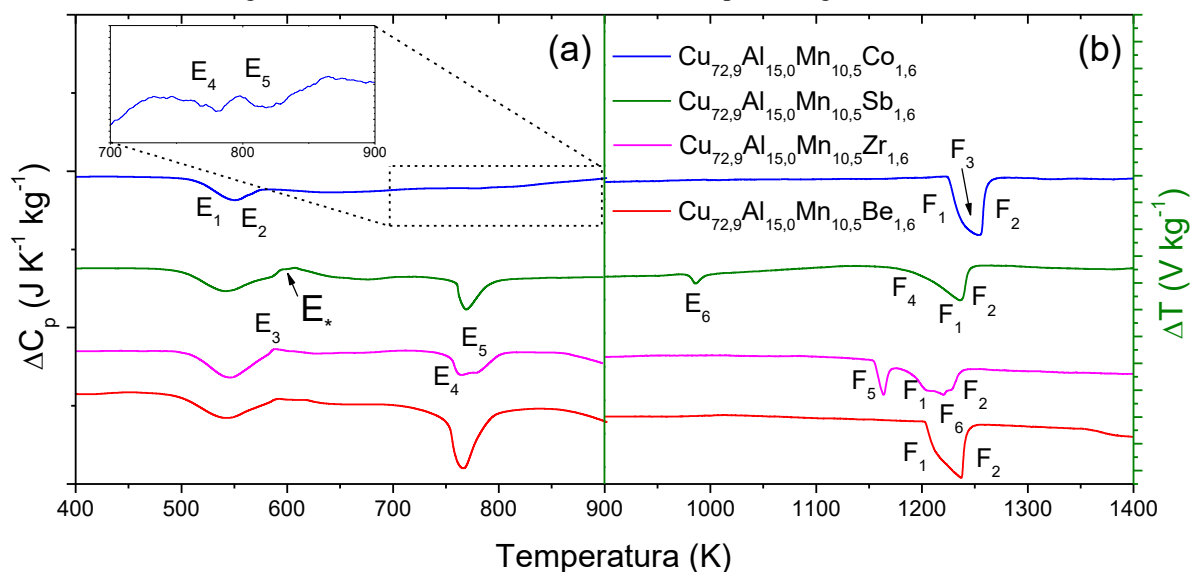
Além disso, o composto cuja fusão é observada no evento F₅ deve apresentar energia de ligação muito superior às fases observadas neste trabalho. Esta hipótese pode ser construída pela observação da intensidade deste evento. Apesar de representarem fases minoritárias do sistema, os compostos intermetálicos de Zr fundem em eventos cuja intensidade é similar às demais etapas de fusão. Este comportamento pode estar associado à grande diferença de eletronegatividade entre Zr e Cu (veja Tabela 24), o que confere caráter iônico e aumenta a energia da ligação Cu-Zr. Ainda considerando a diferença de eletronegatividade, a fusão do composto Mn_{1,1}Sb também deveria manifestar-se em um evento de alta intensidade. Porém, duas circunstâncias impedem este comportamento. A primeira está associada à dissolução parcial do composto Mn_{1,1}Sb, o que diminui a fração de fase durante a fusão e, a segunda à substituição de Mn por Cu (cuja diferença de eletronegatividade com o Sb é menor).

4.5.4 Transformações de fases detectadas

A discussão desenvolvida na Seção 4 desta dissertação permitiu a identificação e caracterização das transformações de fases das ligas Cu_{72,9}Al_{15,0}Mn_{10,5}Be_{1,6}, Cu_{72,9}Al_{15,0}Mn_{10,5}Co_{1,6}, Cu_{72,9}Al_{15,0}Mn_{10,5}Sb_{1,6} e Cu_{72,9}Al_{15,0}Mn_{10,5}Zr_{1,6}. Com exceção do evento E₃, hipóteses foram desenvolvidas para todos os eventos identificados. A Figura 86 apresenta um resumo dos eventos térmicos obtidos a partir de amostras recozidas das ligas estudadas utilizando-se calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise térmica diferencial (DTA). As hipóteses propostas para os eventos identificados na Figura 86 apresentam-se na Tabela 27.

Considerando o intervalo de ocorrência e o aparecimento de precipitados na liga Cu_{72,9}Al_{15,0}Mn_{10,5}Be_{1,6}, não foram obtidas evidências suficientes para formular uma proposta adequada para a ocorrência do evento E₃. A existência deste evento não foi identificada em todas as curvas estudadas e seu aparecimento pode estar condicionado às variações instrumentais, ou até mesmo influência do tratamento térmico. No entanto, uma primeira hipótese é a precipitação de uma fase metaestável.

Figura 86 – (a) Curvas DSC e (b) curvas DTA para as ligas estudadas.



Fonte: (Próprio autor).

Tabela 27 – Resumo das transições de fases observadas nas ligas $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{X}_{1,6}$, conforme Figura 86.

Evento	Transição
E ₁	$\beta_1 + \beta_3 \rightarrow \beta_1$
E ₂	$\beta_3 \text{ (ferromagnético)} \rightarrow \beta_3 \text{ (paramagnético)}$
E*	$\text{Mn}_{1,1}\text{Sb} \text{ (ferromagnético)} \rightarrow \text{Mn}_{1,1}\text{Sb} \text{ (paramagnético)}$
E ₃	Precipitação de fase metaestável (?)
E ₄	$\alpha + \text{T}_3 + \beta_{\text{Mn}} + \beta_1(\text{D0}_3) \rightarrow \beta(\text{B2}) + \alpha + \beta_{\text{Mn}}$
E ₅	$\beta(\text{B2}) + \alpha + \beta_{\text{Mn}} \rightarrow \beta(\text{A2}) + \alpha$
E ₆	Dissolução parcial da fase $\text{Mn}_{1,1}\text{Sb}$
F ₁	Fusão da fase $\alpha(\text{Cu})$
F ₂	Fusão da fase $\beta(\text{Cu}_3\text{Al})$
F ₃	Fusão da fase CoAl
F ₄	Fusão da fase $\text{Mn}_{1,1}\text{Sb}$
F ₅	Fusão da fase Cu_5Zr
F ₆	Fusão da fase $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$

Fonte: (Próprio autor).

CONCLUSÕES

Os resultados indicaram que as temperaturas médias para o início da fusão das ligas $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Be}_{1,6}$, $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Co}_{1,6}$, $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$ e $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Zr}_{1,6}$ foram determinadas e correspondem, respectivamente a: $(1209,8 \pm 1,8)$ K, $(1231,1 \pm 0,9)$ K, $(1133,4 \pm 13,2)$ K e $(1218,6 \pm 4,3)$ K. Os resultados de DSC indicaram a existência de dois eventos endotérmicos (E_1 e E_2) entre 500 e 600 K e dois eventos endotérmicos (E_4 e E_5) entre 700 e 800 K durante o aquecimento. O evento E_1 está relacionado com a transição espinodal, o evento E_2 com a transição da fase $\beta_3(\text{Cu}_2\text{AlMn})$ de ferromagnética para paramagnética e os eventos E_4 e E_5 estão associados com as transições: $\alpha + \beta_3 + \beta_{\text{Mn}} + \beta_1(\text{DO}_3) \rightarrow \beta(\text{B2}) + \alpha + \beta_{\text{Mn}}$ e $\beta(\text{B2}) + \alpha + \beta_{\text{Mn}} \rightarrow \beta(\text{A2}) + \alpha$, respectivamente. Não foram encontradas evidências que justifiquem a existência do evento exotérmico E_3 , possivelmente associado à precipitação de uma fase metaestável. As curvas de magnetização obtidas para as ligas estudadas neste trabalho, corroboram com a hipótese de que as transições E_1 e E_2 estejam relacionadas à transição espinodal e à transição magnética da fase β_3 . Além disso, as curvas de magnetização (em comparação ao diagrama de fases do sistema Mn-Sb) permitiram a identificação de uma nova transição de fase, relacionada com a mudança magnética da fase $\text{Mn}_{1,1}\text{Sb}$. A presença do Co inibe fortemente as transições referentes aos eventos E_4 e E_5 , devido à formação do composto intermetálico CoAl. As medidas de DTA em altas temperaturas, para a liga $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{15,0}\text{Mn}_{10,5}\text{Sb}_{1,6}$, indicaram a existência de um evento endotérmico E_6 próximo a 1000 K, associado à dissolução parcial da fase $\text{Mn}_{1,1}\text{Sb}$. As adições de Co, Sb e Zr inserem novos eventos de fusão devido à presença dos compostos intermetálicos CoAl, $\text{Mn}_{1,1}\text{Sb}$, Cu_5Zr e $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$. As medidas de microdureza indicam que a fase α , estável em todo intervalo estudado, apresenta variações químicas e/ou estruturais devido às transformações de fase que ocorrem nas demais fases do sistema. As alterações observadas na variação de entalpia dos eventos detectados por DSC, indicam uma correlação entre o raio atômico e a eletronegatividade dos elementos de liga. Além disso, uma maior diferença de raio atômico e de eletronegatividade parece favorecer a formação de compostos intermetálicos. Em todo caso, o peso ponderado destas propriedades, nos efeitos dos elementos de liga, ainda não está totalmente esclarecido. O conjunto de dados obtidos neste trabalho, permitiu verificar que a magnetização do material é fortemente afetada pela substituição de 1,6%at.Cu por um quarto elemento de liga. A magnetização de saturação aumentou pela adição de Be, dado que este elemento modifica a fração de fase β do sistema. Assim como, a adição de Co reduz a magnetização do material por diminuir a fração de fase β . Valores de magnetização comparáveis à liga com Be foram obtidos pela adição de Sb, dada à presença da fase ferromagnética $\text{Mn}_{1,1}\text{Sb}$.

REFERÊNCIAS

ADORNO, A. T.; GUERREIRO, M. R.; BENEDETTI, A. V. Thermal behavior of Cu-Al alloys near the α -Cu-Al solubility limit. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 65, p. 221–229, 2001.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

AYDOĞDU, Y.; KÜRÜM, F.; KÖK, M.; YAKINCI, Z. D.; AYDOĞDU, A. Thermal Properties, Microstructure and Microhardness of Cu–Al–Co Shape Memory Alloy System. **Transactions of the Indian Institute of Metals**, v. 67, n. 4, p. 595–600, 2014.

BOUCHARD, M.; THOMAS, G. Phase transitions and modulated structures in ordered (Cu-Mn)₃Al alloys. **Acta Metallurgica**, v. 23, n. December 1975, p. 1485–1500, 1976.

CAHN, J. W. On spinodal decomposition. **Acta Metallurgica**, v. 9, n. 9, p. 795–801, set. 1961.

CAHN, J. W. On spinodal decomposition in cubic crystals. **Acta Metallurgica**, v. 10, n. 3, p. 179–183, mar. 1962.

CASTILHO, W. S.; SILVA, E. P. Algumas aplicações das ligas com memória de forma Shape Memory Alloys - SMA. **Congresso Sinergia**, v. 12, n. 1, p. 99–108, 2011.

DASGUPTA, R.; JAIN, A. K.; KUMAR, P.; HUSSEIN, S.; PANDEY, A. Effect of alloying constituents on the martensitic phase formation in some Cu-based SMAs. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 3, n. 3, p. 264–273, 2014.

GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; LYMAN, C. E.; LIFSHIN, E.; SAWYER, L.; MICHAEL, J. R. **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis**. 3. ed. Boston, MA: Springer US, 2003.

GORDON, P. **Principles of phase diagrams in materials systems**. New York: McGraw-Hill, 1968.

HUANG, Y.; WANG, J.; WANG, Z.; LI, J.; GUO, C. Description of order-disorder transitions based on the phase-field-crystal model. **Physical Review E**, v. 95, n. 4, p. 043307, 25 abr. 2017.

HUME-ROTHERY, W.; RAYNOR, G. V. **The Structure of Metals and Alloys**. 4. ed. London: [s.n.].

ICSD - Inorganic Crystal Structure Database. Disponível em: <www2.fiz-karlsruhe.de>. Acesso em: 20 fev. 2019.

IONASHIRO, M.; CAIRES, F. J.; GOMES, D. J. C. **Giolito: Fundamentos de Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial**. 2. ed. Araraquara: Esper, 2004.

KAINUMA, R.; SATOH, N.; LIU, X. J.; OHNUMA, I.; ISHIDA, K. Phase equilibria and Heusler phase stability in the Cu-rich portion of the Cu-Al-Mn system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 266, n. 1–2, p. 191–200, 1998.

KAINUMA, R.; TAKAHASHI, S.; ISHIDA, K. Thermoelastic Martensite and Shape Memory Effect in Ductile Cu-Al-Mn Alloys. **Metallurgical and materials transactions A**, v. 27, n. 8, p. 2187–2195, 1996.

KWARCIAK, J. Kinetics of phase transformations in Cu-Al and Cu-Zn-Al alloys. **Journal of Thermal Analysis**, v. 31, n. 6, p. 1279–1287, 1986.

LANGER, J. . Theory of spinodal decomposition in alloys. **Annals of Physics**, v. 65, n. 1, p. 53–86, 1971a.

_____. Theory of spinodal decomposition in alloys. **Annals of Physics**, v. 65, n. 1, p. 53–86, 1971b.

LELATKO, J.; KWARCIAK, J.; BOJARSKI, Z.; MORAWIEC, H. The effect of cooling rate on α -phase ordering in Cu-12.4wt%Al alloy. **Journal of Materials Science**, v. 20, p. 3529–3534, 1985.

LIU, X. J.; OHNUMA, I.; KAINUMA, R.; ISHIDA, K. Phase equilibria in the Cu-rich portion of the Cu-Al binary system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 264, p. 201–208, 1998.

LÓPEZ-FERREÑO, I.; BRECZEWSKI, T.; RUIZ-LARREA, I.; LÓPEZ-ECHARRI, A.; NÓ, M. L.; SAN JUAN, J. M. Thermal treatments and transformation behavior of Cu-Al-Be shape memory alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 577, n. SUPPL. 1, 2013.

MACKNIGHT, W. J.; KARASZ, F. E. **Spinodal Decomposition**. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/spinodal-decomposition>>. Acesso em: 20 fev. 2019a.

____. **Spinodal Decomposition**.

MCCUSKER, L. B.; DREELE, R. B. VON; COX, D. E.; LOUËR, D.; SCARDI, P. Rietveld refinement guidelines. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, n. 1, p. 36–50, 1999.

MCQUARRIE, D. A.; SIMON, J. D. **Physical Chemistry**. Sausalito, CA: University Science Books, 1997.

MURRAY, J. L. The aluminium-copper system. **International Metals Reviews**, v. 30, n. 1, p. 211–234, 1985.

MUTO, T.; TAKAGI, Y. The Theory of Order-Disorder Transitions in Alloys. **Solid State Physics - Advances in Research and Applications**, v. 1, n. C, p. 193–282, 1955.

OBRADÓ, E.; FRONTERA, C.; MAÑOSA, L.; PLANES, A. Order-disorder transitions of Cu-Al-Mn shape-memory alloys. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 58, n. 21, p. 14245–14255, 1998.

OHTANI, H.; YAMANO, M.; HASEBE, M. Thermodynamic analysis of the Co-Al-C and Ni-Al-C systems by incorporating ab initio energetic calculations into the CALPHAD approach. **Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 28, n. 2, p. 177–190, 2004.

OLIVEIRA, C. A. N.; GONZALEZ, C. H.; ARAÚJO, C. J.; PINA, E. A. C.; FILHO, ; S U; FILHO, O. O. A. Caracterização do efeito memória de forma reversível de molas de Cu-Zn-Al. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 4.3, p. 79–86, 2009.

OMORI, T.; KOEDA, N.; SUTOU, Y.; KAINUMA, R.; ISHIDA, K. Superplasticity of Cu-Al-Mn-Ni Shape Memory Alloy. **Materials Transactions**, v. 48, n. 11, p. 2914–2918, 2007.

OMORI, T.; KUSAMA, T.; KAWATA, S.; OHNUMA, I.; SUTOU, Y.; ARAKI, Y.; ISHIDA, K.; KAINUMA, R. Abnormal Grain Growth Induced by Cyclic Heat Treatment.

Science, v. 341, n. September, p. 1500–1503, 2013.

PORTER, D. A.; EASTERLING, E. **Phase transformations in metals and alloys**. 2. ed. Londres: Chapman & Hall, 1992.

PREDEL, B. Mn-Sb (Manganese-Antimony). *In*: MADELUNG, O. (Ed.). **Li-Mg -- Nd-Zr**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1997. p. 1–2.

SANTOS, R. G. **Transformações de fases em materiais metálicos**. Campinas: Editora da Unicamp, 2006.

SHRIVER, D.; WELLER, M.; OVERTON, T.; ROURKE, J.; ARMSTRONG, F. **Inorganic Chemistry**. 6. ed. Nova Iorque: W. H. Freeman and Company, 2014.

SILVA, L. S. **Trabalho de Conclusão de Curso: Estudo das transformações de fases das ligas Cu-15,0%at.Al-10,5%at.Mn-1,6%at.X (X = Ag, Gd e Ga)**. [s.l.] Universidade Federal de São Paulo, 2016.

SILVA, R. A. G.; PAGANOTTI, A.; GAMA, S.; ADORNO, A. T.; CARVALHO, T. M.; SANTOS, C. M. A. Investigation of thermal, mechanical and magnetic behaviors of the Cu-11%Al alloy with Ag and Mn additions. **Materials Characterization**, v. 75, p. 194–199, 2013.

Superarrefecimento. Disponível em: <<http://www.manufacturingterms.com/Portuguese/Supercooling.html>>. Acesso em: 27 dez. 2017.

SUTOU, Y.; KOEDA, N.; OMORI, T.; KAINUMA, R.; ISHIDA, K. Effects of ageing on bainitic and thermally induced martensitic transformations in ductile Cu-Al-Mn-based shape memory alloys. **Acta Materialia**, v. 57, n. 19, p. 5748–5758, 2009.

SUTOU, Y.; OMORI, T.; KAINUMA, R.; ISHIDA, K. Ductile Cu–Al–Mn based shape memory alloys: general properties and applications. **Materials Science and Technology**, v. 24, n. 8, p. 896–901, 2008.

SUTOU, Y.; OMORI, T.; WANG, J. J.; KAINUMA, R.; ISHIDA, K. Characteristics of Cu-Al-Mn-based shape memory alloys and their applications. **Materials Science and Engineering A**, v. 378, n. 1–2 SPEC. ISS., p. 278–282, 2004.

SWANN, P. R.; WARLIMONT, H. The electron-metallography and crystallography of copper-aluminum martensites. **Acta Metallurgica**, v. 11, n. 6, p. 511–527, 1963.

TSAI, M. H.; YEH, J. W. High-entropy alloys: A critical review. **Materials Research Letters**, v. 2, n. 3, p. 107–123, 2014.

TURCHANIN, M. A.; AGRAVAL, P. G.; ABDULOV, A. R. Thermodynamic assessment of the Cu-Ti-Zr system. II. Cu-Zr and Ti-Zr systems. **Powder Metallurgy and Metal Ceramics**, v. 47, n. 7–8, p. 428–446, 4 jul. 2008.

VILLARINHO, D. J.; SAUERESSIG, M. G.; MACEDO, B. R. DE; BALDISSERA, D.; VIEIRA, A.; NETO, D. M. Liga com memória de forma: Estudo preliminar do grampo de Judet de NiTiNol e sua possível aplicação em tórax instável. **Rev HCPA**, v. 30, n. 1, p. 43–48, 2010.

WANG, C. P.; SU, Y.; YANG, S. Y.; SHI, Z.; LIU, X. J. A new type of Cu-Al-Ta shape memory alloy with high martensitic transformation temperature. **Smart Materials and Structures**, v. 23, n. 2, 2014.

WARLIMONT; DELAEY, L. **Martensitic transformations in copper-, silver-, and gold-based alloys**. 1st ed. ed. [s.l.] Oxford : Pergamon press, 1974.

WINTER, M. **WebElements: The periodic table of the elements**. Disponível em: <<https://www.webelements.com/>>. Acesso em: 25 ago. 2018.

YANG, S.; SU, Y.; WANG, C.; LIU, X. Microstructure and properties of Cu-Al-Fe high-temperature shape memory alloys. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 185, n. 1, p. 67–73, 2014.

YU-QUAN, M.; HONG-JU, L.; LIU, J.; LI-HONG, Z. Effects of High Pressure Heat Treatment on Thermal Conductivity and Electrical Conductivity of CuAlBi Alloy. **Materials Transactions**, v. 54, n. 8, p. 1480–1483, 2013.